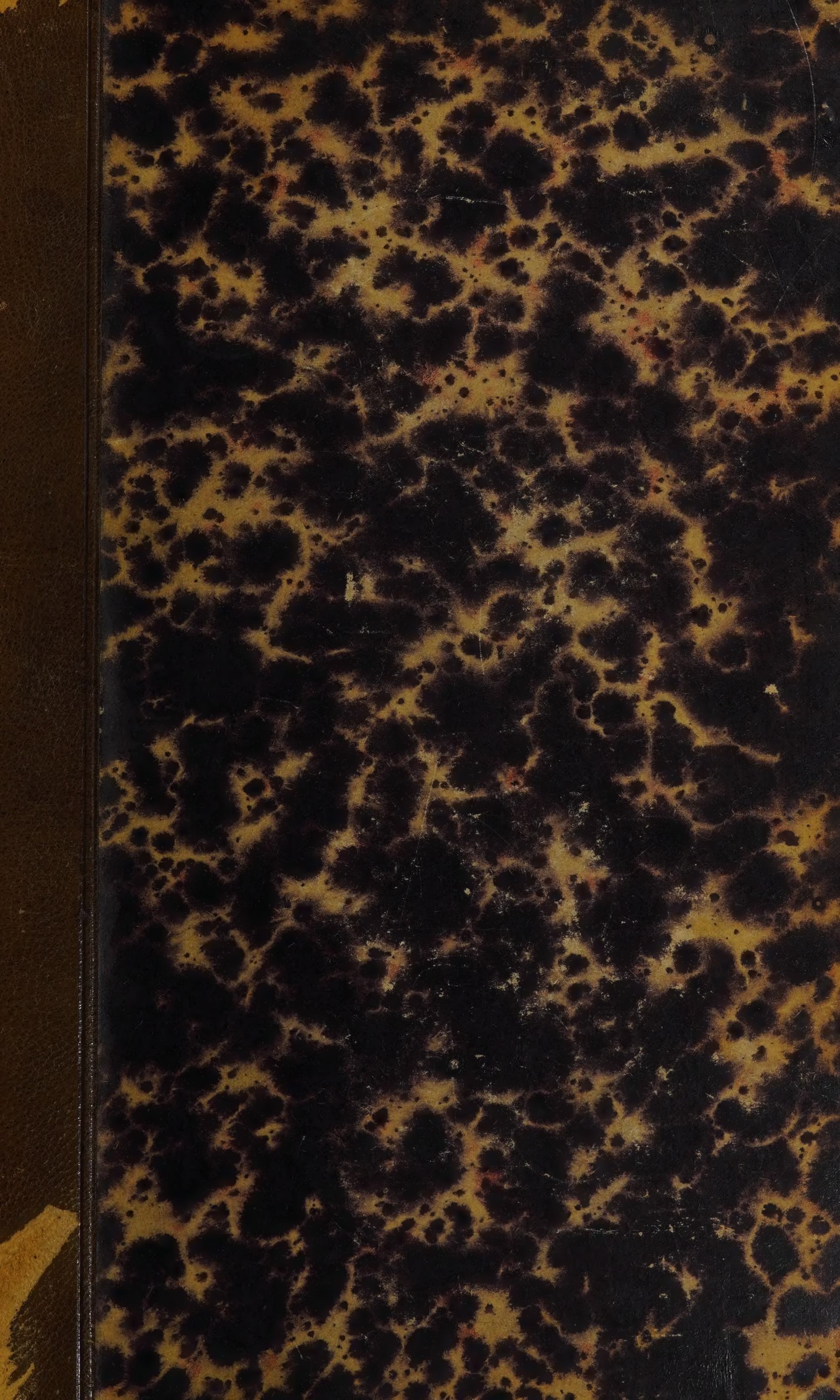


HANDWÖRTERBUCH

DER

REINEN UND ANGEWANDTEN

CHEMIE.

Holzschnitte
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

Papier
aus der mechanischen Papier-Fabrik
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen
bei Braunschweig.

HANDWÖRTERBUCH

DER

REINEN UND ANGEWANDTEN

CHEMIE.

Begründet von

Dr. J. von Liebig, Dr. J. C. Poggendorff und Dr. Fr. Wöhler,
Professoren an den Universitäten München, Berlin und Göttingen.

Bearbeitet in Verbindung

mit mehren Gelehrten

und redigirt von

Dr. H. v. Fehling und Dr. H. Kolbe,
Professoren der Chemie in Stuttgart und Marburg.

Siebenter Band.

Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzschnitten.

Braunschweig,
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.
1859.

S.

Sabadillin, eine organische Base, die im Samen von Veratrum Sabadilla Retz., einer in Mexiko einheimischen Colchiacee, vorkommt, (1834) von Couërbe[1]) entdeckt. Das geschmolzene Sabadillin = $C_{20} H_{13} N O_5$ (Couërbe).

Man erhält das Sabadillin auf folgende Art. Der zerkleinerte Sabadillsamen wird mit heissem Alkohol von 0,845 specif. Gewicht (36° B.) erschöpft, der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure vollständig ausgezogen. Die saure Flüssigkeit entfärbt man mit Blutkohle und fällt sie mit Aetzkali. Der Niederschlag besteht aus Sabadillin, Sabadillinhydrat (s. d. Art.), Veratrin und zwei anderen nicht basischen Körpern. Er wird wieder in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst und die Lösung mit Salpetersäure versetzt, so lange ein schwarzer pechartiger Niederschlag entsteht. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit präcipitirt man mit Aetzkali, wäscht und trocknet den Niederschlag und löst ihn in absolutem Alkohol. Die nach Verdunstung des Alkohols zurückbleibende Masse wird mit Wasser ausgekocht, welches Sabadillin und Sabadillinhydrat daraus aufnimmt. Ersteres schiesst beim Erkalten in schwach rosenrothen, sternförmig gruppirten, wie es scheint, hexaëdrischen Krystallen an, die durch Umkrystallisiren weiss erhalten werden.

Das Sabadillin schmeckt äusserst scharf, es fängt bei 200° C. an zu schmelzen und wird bräunlich harzartig; weiter erhitzt stösst es Rauch aus und zersetzt sich mit Hinterlassung einer voluminösen Kohle. In heissem Wasser ist es ziemlich leicht löslich, die Lösung reagirt deutlich alkalisch. Ein gewisser Concentrationsgrad ist nothwendig, wenn es beim Erkalten regelmässig krystallisiren soll, auch wird die Krystallisation durch die Gegenwart des Sabadillinhydrats befördert. Alkohol löst sein mehrfaches Gewicht Sabadillin, die Lösung reagirt ebenfalls alkalisch, setzt aber keine Krystalle ab. War das Sabadillin zuvor geschmolzen, so reagirt die alkoholische Lösung nicht alkalisch; in Aether ist es unlöslich. Von Chlor wird es unter Bildung von Salzsäure zu einer braunen Masse zersetzt. Auch concentrirte Salpetersäure wirkt zersetzend ein, es entsteht eine harzartige Substanz, aber keine Oxalsäure. Concentrirte Schwefelsäure bräunt und verkohlt das Sabadillin. Mit verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure giebt es krystallisirbare Salze.

Nach Simon[2]) ist das Sabadillin kein eigenthümlicher Körper, sondern ein Gemisch aus Harz, Alkali und Veratrin, letzteres soll durch Ammoniak aus der Lösung in verdünnter Schwefelsäure niedergeschla-

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LII, p. 352. — [2]) Pogg. Annal. Bd. XLIII, S. 493.

gen werden. Hübschmann [1]) hingegen behauptet die Eigenthümlichkeit des Sabadillins. Es soll sich vom Veratrin dadurch unterscheiden, dass es kein Niesen erregt, dass es von Aether nicht aufgelöst und aus seiner Lösung in verdünnter Schwefelsäure durch Ammoniak nicht gefällt wird. *Wp.*

Sabadillin von Meissner ist Veratrin (s. d. Art.).

Sabadillingummiharz s. Sabadillinhydrat.

Sabadillinhydrat, Sabadillingummiharz, nennt Couërbe [2]) einen von ihm im Sabadillsamen entdeckten Körper, welcher sich vom Sabadillin ($= C_{20}H_{13}NO_5$) in der Zusammensetzung nur dadurch unterscheidet, dass er die Bestandtheile von 1 Aeq. Wasser mehr enthält. Seine Formel $= C_{20}H_{14}NO_6$.

Das Sabadillinhydrat ist in der wässerigen Mutterlauge des Sabadillins enthalten und scheidet sich beim Abdampfen derselben an der Oberfläche in Gestalt öliger Tropfen ab, welche bei weiterem Verdunsten zu einer röthlichen, harzähnlichen Masse erstarren und beim gelinden Erwärmen im luftleeren Raume ein schwammiges Ansehen erhalten.

Das Sabadillinhydrat schmilzt bei 165° C., ist in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aether fast gar nicht löslich, reagirt alkalisch und neutralisirt Säuren ohne jedoch krystallisirbare Salze damit zu geben. *Wp.*

Sabadillsäure, *Acide cevadique.* Eine flüchtige nicht näher untersuchte Fettsäure, welche Pellétier und Caventou im Sabadillsamen entdeckten [3]), die auch in der weissen Niesswurzel (von *Veratrum album*) und im Herbstzeitlosensamen (von *Colchicum autumnale*) enthalten sein soll.

Man erhält die Sabadillsäure durch Ausziehen des Sabadillsamens mit Aether, Verdunsten desselben, und Verseifen des zurückbleibenden fetten Oels mit Kalilauge. Die Seife zersetzt man mit Weinsteinsäure, nimmt die auf der Oberfläche der Flüssigkeit sich abscheidende fette Säure ab und destillirt dieselbe. Das Destillat wird mit Barytwasser neutralisirt, abgedampft und der Rückstand mit syrupsdicker Phosphorsäure im Destillationsapparate erhitzt. Hierbei sublimirt die Sabadillsäure in weissen, perlmutterglänzenden Nadeln, welche nach Buttersäure riechen, bei 20° C. schmelzen und in Wasser, Alkohol und Aether löslich sind. Weitere Untersuchung der Säure fehlt. *Wp.*

Sabadillsamen. Der Same von *Veratrum Sabadilla* Retz., oder *Veratrum officinale* Schl., einer in Mexico einheimischen Pflanze zu den Colchiaceen gehörend; er enthält zwei organische Basen, Veratrin und Sabadillin, und zwei Säuren, Sabadillsäure und Veratrumsäure und Helonin oder Veratrinharz (s. d. Art.).

Sabinakraut, Sabinaöl, s. Sadebaumkraut.

---

[1]) Mittheilung. des Schweizer Apothekervereins Bd. III, Heft 1. — [2]) Annal. de chim. et de pharm. T. LII, p. 352. — [3]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XIV, p. 69; Schweigger's Journ. Bd. XXXI, S. 172.

Saccharate nennt man die Verbindungen des Zuckers mit Basen wie Kalk, Baryt u. a. m. (s. Zucker).

Saccharimeter s. d. Art. Circularpolarisation, Licht (1ste Aufl. Bd. IV, S. 892) und Saccharimetrie.

Saccharimetrie. Bei dem allgemeinen Vorkommen des Zuckers ist es in vielen Fällen in der Industrie und Medicin von grosser Wichtigkeit in einer Flüssigkeit schnell den Gehalt derselben an Zucker zu finden, was begreiflicherweise eine Menge von Vorschlägen zur leichten und genauen Bestimmung der Zuckerarten veranlasst hat. Die üblichen Bestimmungsweisen lassen sich in drei Classen theilen:

1. die aräometrische Probe,
2. die optische Probe,
3. das chemische Verfahren.

Für die aräometrische Probe kann man, wenn es sich um Lösungen von reinem Zucker in Wasser handelt, leicht ein hinreichend empfindliches Aräometer construiren, an dem man direct bei dem Punkt, bis zu welchem es in die Lösung einsinkt, den Procentgehalt an Zucker abliest, vorausgesetzt dass man die bei Verfertigung des Instrumentes gewählte Temperatur der Lösung einhält. Balling [1]) benutzt ein Aräometer, dessen Schwimmgefäss circa 13 Centim. lang ist und 2 Centim. Durchmesser hat; es trägt eine Glasröhre von circa 4 Millim. Durchmesser und 20 Centim. Länge. Man beschwert das Aräometer so, dass es bis auf 2 Centim. seines Stieles bei 17°,5 C. (= 14° R.) in reines Wasser eintaucht. Hierauf senkt man es in Zuckerlösungen, welche auf 95 Thle. Wasser 5 Thle. Zucker, auf 90 Thle. Wasser 10 Thle. Zucker, auf 85, 80, 75 Thle. Wasser 15, 20, 25 Thle. Zucker enthalten. Den Abstand der so gefundenen Punkte, welcher einer Differenz von je 5 Proc. Zuckergehalt entspricht und bei den angegebenen Dimensionen des Instrumentes etwa 4,5 Centim. Länge betragen wird, theilt man in je 50 Thle., so dass jeder Theilstrich $^1/_{10}$ Proc. Zuckergehalt entspricht und noch fast 1 Millim. lang ist. Es ist zu empfehlen, die Graduirung so anzufertigen, dass man an dem oberen Rande der Flüssigkeit abliest, weil nicht selten so dunkel gefärbte Lösungen zu untersuchen sind, dass man das Einsinken der Spindel bis zu dem eigentlichen Flüssigkeitsspiegel nicht mehr deutlich ablesen kann. Es findet zwar bei der Lösung von Zucker in Wasser eine merkliche Verdichtung statt, dieselbe kann aber bei dem so empirisch construirten Instrumente nicht von zu beachtendem Einfluss sein [2]). Balling [3]) und Steinheil [4]) haben mit fast ganz übereinstimmenden Resultaten das specif. Gewicht von Rohrzuckerlösungen mit bestimmtem Procentgehalt ermittelt, ersterer bei 17°,5 C., letzterer bei 15°,5 C. Beide, sowie Ventzke [5]) haben auch die Aenderung der Dichtigkeit

---

[1]) Gährungschemie 1845, Bd. I, S. 18.

[2]) Vergl. Brix: Ueber die Beziehungen, welche zwischen dem Procentgehalt verschiedener Zuckerlösungen, der dazu gehörenden Dichtigkeit und den Aräometergraden nach Baumé stattfinden. Eine theoretisch-praktische Abhandlung zur Anbahnung einer rationellen Saccharometrie für den Zuckersiederei-Betrieb. Berlin 1854. Verhandl. d. Vereins zur Beförd. d. Gewerbefl. in Preussen 1854, S. 132, u. Dingler's polytechn. Journ., Bd. CXXXVI, S. 214, wo sich auch sehr genaue Tabellen über den Gehalt an Zucker in einem preuss. Quart und in einem Zollpfunde Lösung nach dem specifischen Gewichte berechnet finden.

[3]) Gährungschemie. Prag 1845, Bd. I, S. 117, u. Suppl. S. 81. — [4]) Gehaltprobe für Biere. München 1847. — [5]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXVIII, S. 101.

der Lösungen für jeden Grad Temperaturunterschied ermittelt, und Pohl[1]) hat daraus die nachstehenden Tabellen für die Temperatur von 15° C. berechnet.

Tabelle

zu verschiedenen saccharometrischen Bestimmungen nach Maassgabe des Balling'schen Saccharimeters, des Baumé'schen Aräometers und des specifischen Gewichtes.

Saccharimetergrade od. Zuckergehalt in Gew.-Procenten.	Specifisches Gewicht				Aräometergrade nach Baumé.	Aräometergrade nach Baumé.	Zuckergehalt in Gew.-Procenten.	Specif. Gewicht der Lösungen.
	bei 17,5° C. nach Balling.	bei 15° C. nach Balling.	bei 15° C. nach Steinheil.	bei 17,5° C. nach Brix.				
1	1,0040	1,0038	1,0038	1,0039	0,557	0,5	0,81	1,0035
2	0080	0077	0077	0078	1,114	1	1,80	0070
3	0120	0117	0116	0117	1,671	1,5	2,69	0105
4	0160	0157	0156	0157	2,227	2	3,59	0141
5	0200	0197	0196	0157	2,783	2,5	4,49	0177
6	0240	0237	0237	0237	3,338	3	5,39	0213
7	0281	0278	0278	0278	3,894	3,5	6,29	0249
8	0322	0319	0319	0319	4,449	4	7,19	0286
9	0363	0360	0361	0360	5,003	4,5	8,09	0323
10	0404	0401	0403	0401	5,557	5	9,00	0360
11	0446	0443	0445	0443	6,116	5,5	9,90	0397
12	0488	0485	0487	0485	6,664	6	10,80	0435
13	0530	0527	0530	0528	7,217	6,5	11,70	0473
14	0572	0570	0573	0570	7,769	7	12,61	0511
15	0614	0612	0616	0613	8,321	7,5	13,51	0549
16	0657	0655	0659	0657	8,873	8	14,42	0588
17	0700	0698	0702	0700	9,424	8,5	15,32	0627
18	0744	0742	0745	0744	9,974	9	16,23	0667
19	0788	0787	0789	0787	10,524	9,5	17,14	0706
20	0832	0832	0832	0833	11,073	10	18,05	0746
21	0877	0878	—	0878	11,621	10,5	18,96	0787
22	0922	0924	—	0923	12,169	11	19,87	0827
23	0967	0971	—	0969	12,717	11,5	20,78	0868
24	1013	1018	—	1015	13,263	12	21,69	0909
25	1059	1066	—	1061	13,809	12,5	22,60	0951
26	1106	—	—	1107	14,355	13	23,52	0992
27	1153	—	—	1154	14,899	13,5	24,43	1034
28	1200	—	—	1201	15,443	14	25,35	1077
29	1247	—	—	1249	15,986	14,5	26,27	1120
30	1295	—	—	1297	16,529	15	27,19	1163
31	1343	—	—	1345	17,070	15,5	28,10	1206
32	1391	—	—	1393	17,611	16	29,03	1250
33	1440	—	—	1442	18,151	16,5	29,95	1294
34	1490	—	—	1491	18,690	17	30,87	1339
35	1540	—	—	1541	19,229	17,5	31,79	1383
36	1590	—	—	1591	19,766	18	32,72	1429
37	1641	—	—	1641	20,303	18,5	33,65	1474
38	1692	—	—	1692	20,839	19	34,58	1520
39	1743	—	—	1743	21,374	19,5	35,50	1566
40	1794	—	—	1794	21,907	20	36,44	1613
41	1846	—	—	1846	22,440	20,5	37,37	1660
42	1898	—	—	1898	22,972	21	38,30	1707
43	1951	—	—	1950	23,503	21,5	39,24	1755
44	2004	—	—	2003	24,033	22	40,17	1803
45	2057	—	—	2056	24,562	22,5	41,11	1852
46	2111	—	—	2110	25,090	23	42,05	1901

[1]) Sitzungsber. der kaiserl. Akad. Wien 1854, Bd. XI, S. 636 u. 647.

Saccharimetergrade od. Zuckergehalt in Gew.-Procenten.	Specifisches Gewicht				Aräometergrade nach Baumé.	Aräometergrade nach Baumé.	Zuckergehalt in Gew.-Procenten.	Specif. Gewicht der Lösungen.
	bei 17,5° C. nach Balling.	bei 15° C. nach Balling.	bei 15° C. nach Steinheil.	bei 17,5° C. nach Brix.				
47	1,2165	—	—	1,2164	25,617	23,5	42,99	1,1950
48	2219	—	—	2218	26,143	24	43,94	2000
49	2274	—	—	2273	26,668	24,5	44,88	2050
50	2329	—	—	2328	27,191	25	45,83	2101
51	2385	—	—	2383	27,714	25,5	46,78	2152
52	2441	—	—	2439	28,235	26	47,73	2203
53	2497	—	—	2494	28,755	26,5	48,68	2255
54	2553	—	—	2552	29,274	27	49,63	2308
55	2610	—	—	2609	29,792	27,5	50,59	2361
56	2667	—	—	2666	30,308	28	51,55	2414
57	2725	—	—	2724	30,824	28,5	52,51	2468
58	2783	—	—	2782	31,338	29	53,47	2522
59	2841	—	—	2840	31,851	29,5	54,44	2576
60	2900	—	—	2899	32,362	30	55,47	2632
61	2959	—	—	2958	32,872	30,5	56,37	2687
62	3019	—	—	3018	33,381	31	57.34	2743
63	3079	—	—	3078	33,889	31,5	58,32	2800
64	3139	—	—	3138	34,395	32	59,29	2857
65	3190	—	—	3199	34,900	32,5	60,27	2915
66	3260	—	—	3260	35,403	33	61,25	2973
67	3321	—	—	3322	35,905	33,5	62,23	3032
68	3383	—	—	3384	36,406	34	63,22	3091
69	3445	—	—	3446	36,905	34,5	64,21	3151
70	3507	—	—	3509	37,403	35	65,20	3211
71	3570	—	—	3572	37,899	35,5	66,19	3272
72	3633	—	—	3636	38,394	36	67,19	3333
73	3696	—	—	3700	38,887	36,5	68,19	3395
74	3760	—	—	3764	39,379	37	69,19	3458
75	3824	—	—	3829	39,869	37,5	70,20	3521
76	—	—	—	3894	40,357	38	71,20	3585
77	—	—	—	3959	40,844	38,5	72,22	3649
78	—	—	—	4025	41,330	39	73,23	3714
79	—	—	—	4092	41,813	39,5	74,25	3780
80	—	—	—	4159	42,295	40	75,27	3846
81	—	—	—	4226	42,776	40,5	76,29	3913
82	—	—	—	4293	43,254	41	77,32	3981
83	—	—	—	4361	43,731	41,5	78,35	4049
84	—	—	—	4430	44,207	42	79,39	4118
85	—	—	—	4499	44,680	42,5	80,43	4187
86	—	—	—	4568	45,152	43	81,47	4267
87	—	—	—	4638	45,622	43,5	82,51	4328
88	—	—	—	4708	46,019	44	83,56	4400
89	—	—	—	4778	46,557	44,5	84,62	4472
90	—	—	—	4849	47,022	45	85,68	4545
91	—	—	—	4920	47,485	45,5	86,74	4619
92	—	—	—	4992	47,946	46	87,81	4694
93	—	—	—	5064	48,405	46,5	88,88	4769
94	—	—	—	5136	48,862	47	89,96	4845
95	—	—	—	5209	49.317	47,5	91,03	4922
96	—	—	—	5281	49,771	48	92,12	5000
97	—	—	—	5355	50,222	48,5	93,21	5079
98	—	—	—	5429	50,672	49	94,30	5158
99	—	—	—	5504	51,119	49,5	95,40	5238
						50	96,51	5319
						50,5	97,62	5401
						51	98,73	5484
						51,5	99,85	5568

Die von Payen[1]), Niemann[2]) und Ure[3]) entworfenen Tabellen sind offenbar minder genau.

Graham, Hoffmann und Redwood[4]) haben zwar gezeigt, dass Lösungen von reinem Stärkezucker bei gleichem Procentgehalt eine etwas verschiedene Dichtigkeit mit Rohrzuckerlösungen besitzen, die Differenz ist jedoch nicht so gross, dass die mit Rohrzuckerlösungen graduirten Saccharimeter nicht in der Praxis zweckmässige Anwendung zur Prüfung von Stärkezuckerlösungen sollten finden können, namentlich da die in Spiritusbrennereien, Brauereien und Hefenfabriken zu prüfenden Stärkezuckerlösungen meist Caramel, Dextrin und andere Pflanzen-Extractivstoffe enthalten, von denen dieselben Autoren gezeigt haben, dass sie eine grössere Dichtigkeit besitzen, als Stärkezucker und selbst als Rohrzucker, wodurch die geringe Differenz häufig ausgeglichen wird. Folgende von Pohl[5]) nach obiger Untersuchung für die Temperatur von 15° C. berechnete Tabelle zeigt die Grösse und Steigerung der Differenzen zwischen den Lösungen beider Zuckerarten.

Procente an Zucker.	Dichte der Lösung von Rohrzucker.	Dichte der Lösung von Stärkezucker.	Differenz der Dichte der Lösungen.
2	1,0080	1,0072	— 8
5	1,0201	1,0200	— 1
7	1,0281	1,0275	— 6
10	1,0405	1,0406	+ 1
12	1,0487	1,0480	— 7
15	1,0616	1,0616	0
17	1,0704	1,0693	— 11
20	1,0838	1,0831	— 7
22	1,0929	1,0909	— 20
25	1,1068	1,1021	— 47

In der Praxis hat man aber selten Lösungen von reinem Zucker zu untersuchen und die meist in beträchtlicher Menge mit in der Lösung befindlichen fremden Substanzen wirken so bedeutend auf das specifische Gewicht derselben ein, dass das Saccharimeter keine directen Angaben über den Zuckergehalt mehr zu liefern vermag. Es bleibt dann nur übrig, nachdem man die Dichtigkeit der Lösung untersucht hat, die Flüssigkeit durch Hefe in Gährung zu versetzen und auf die im Artikel Bieruntersuchung beschriebene Weise aus der Abnahme des specifischen Gewichtes der gegohrnen Flüssigkeit oder der Attenuation den Zuckergehalt zu ermitteln (s. Bd. II, Abth. 1 S. 1078).

Das Procentensaccharimeter findet ausserdem Anwendung bei der Prüfung von Zuckerlösungen mit dem Polarisationsinstrumente.

Vilmorins[6]) Vorschlag, den Gehalt der Runkelrüben an Zucker

---

1) Dumas Traité de Chimie, appl. aux arts. (Paris 1843) T. VI, p. 264. — 2) Böttger's polyt. Notizbl. Bd. VII, S. 31. — 3) Ure rec. intpr. in arts manufact. and mines, p. 110. — 4) Report. upon Original-Gravities (Fermentation of Beer). London 1852. — 5) Pohl, Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. Wien 1854, Bd. XI, S. 664. — 6) Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXI, S. 385.

nach dem specifischen Gewichte zu beurtheilen, ähnlich wie man den Stärkegehalt der Kartoffeln schätzt, ist unzulässig, weil das specifische Gewicht der Rüben zu sehr nach dem verschiedenen Gehalt an Salzen und der Structur der Rüben wechselt.

Das Princip der optischen Zuckerprobe ist in dem Artikel Licht, Bd. IV, S. 890, bereits entwickelt und dort Soleil's [1]) Instrument beschrieben worden. Ganz ähnliche Polarisationsapparate wie dieses hat Ventzke [2]) in Berlin construirt; weit einfacher, billiger und bei Beobachtung der nöthigen Vorsichtsmaassregeln kaum minder genau ist das nach Mitscherlich's [3]) Angaben verfertigte Instrument. Letzteres ist das jetzt am meisten benutzte, und werden wir deshalb speciell die Prüfung der zuckerhaltigen Flüssigkeiten mit diesem Apparat beschreiben, wonach es leicht werden wird, auch mit anderen Apparaten richtig zu operiren.

Die Anleitung zum Gebrauche der Polarisationsinstrumente nach Mitscherlich [4]), wie solche den Apparaten von Luhme u. Comp. in Berlin beigegeben zu werden pflegt, lautet im Auszuge wie folgt:

Der Apparat ist genau auf 0^0 eingestellt, wenn, nachdem die Lampe vor die hintere Oeffnung des Instrumentes gestellt und das leere Rohr, welches zur Aufnahme der Flüssigkeit bestimmt ist, an seine Stelle gebracht wurde, beim Durchsehen die hintere kreisförmige Oeffnung an zwei gegenüberliegenden Stellen des Randes schwach erleuchtet, der Durchmesser des Kreises aber, parallel mit den hellen Stellen des Randes, schwarz erscheint.

Wird jetzt eine farblose Zuckerauflösung in das Rohr gegossen, dies wieder eingelegt und nun durch den Apparat gesehen, so zeigen sich an der Stelle des vorher wenig oder gar nicht erleuchteten Kreises Farben, und zwar beim Drehen des Zeigers von 0^0 gegen 90^0 nach rechts in folgender Ordnung: gelb, grün, blau, violett, roth.

Dem früheren dunkelsten Punkte des Spectrums entspricht die Grenze zwischen der violetten und der blauen Farbe, und mit dieser werden die Bestimmungen gemacht. Dazu ist nothwendig: dass man diesen Punkt sehr genau festhält, was jedoch schon bei geringer Uebung gut gelingt, wenn man darauf sieht, dass die eine Hälfte des Kreises violett, die andere blau erscheint, und die Intensität beider an den Grenzen des Spectrums ungefähr gleich ist.

Muss man, wenn das Rohr mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt ist, den Zeiger am Kreise nach rechts drehen, um die obige Reihenfolge der Farben zu erhalten, so sagt man, die Flüssigkeit drehe die Polarisationsebene nach rechts, wie dies bei der Auflösung des Rohrzuckers der Fall ist, im entgegengesetzten Falle wird die Polarisationsebene nach links gedreht.

Ausserdem ist noch zu bemerken, dass die Grösse des Drehungswinkels proportional ist der Concentration der Flüssigkeit und der Dicke der Flüssigkeitsschicht oder, was dasselbe ist, der Länge des Rohrs, in

---

[1]) Vergl. weiter Dingler's polyt. Journ. Bd. CIV, S. 276 u. 344, Bd. CVIII, S. 375, Bd. CVII, S. 343. Bd. CII, S. 304. — [2]) Journ. f. prakt Chem. Bd. XXV, S. 645, u. Bd. XXVIII, S. 101. — [3]) Verhandl. des Vereins zur Beförderung d. Gewerbefleisses in Preussen, 1841, S. 211, im Auszuge Dingler's polyt. Journ. Bd. LXXXIV, S. 271, auch Bd. LXXVI, S. 379. — [4]) Ein solcher Apparat kostet 28 Thlr.; mit zwei Röhren nebst einem 50 Grm. Fläschchen, Cylinder, Trichter u. s. w.; in einem Kästchen 42 Thlr.

dem sich die zu untersuchende Flüssigkeit befindet. Die Länge des Rohres beträgt nun bei dem vorliegenden Apparate 200 Millimeter.

Wird also eine Flüssigkeit von bestimmter Concentration in dies Rohr gebracht, und man müsste, um die rechte Hälfte des Spectrums roth, die linke Hälfte blau zu sehen, den Zeiger um 40° nach rechts drehen, so würde dieselbe Flüssigkeit in einem halb so langen Rohre auch nur halb so weit nach rechts, also 20° drehen; ebenso wenn man die Flüssigkeit mit ihrem gleichen Volumen Wasser verdünnt hätte.

Durch genaue Versuche ist nun festgestellt, dass 15 Gramm reiner und trockener Rohrzucker in so viel Wasser gelöst, dass von der Auflösung 50 Cubikcentimeter angefüllt werden, die Polarisationsebene um 40° drehen bei einer Länge des Rohres von 200 Millimeter.

Aus einem in der beschriebenen Weise angestellten Versuche lässt sich nun leicht der Zuckergehalt einer Flüssigkeit bestimmen.

Gesetzt: eine Zuckerauflösung, auf oben beschriebene Weise in den Apparat gebracht, machte eine Drehung des Zeigers bis auf 30° nothwendig, damit die Grenze der blauen und violetten Farbe genau in die Mitte des Spectrums fällt, oder, was dasselbe ist, damit die eine Hälfte des Spectrums blau, die andere violett erscheint, so würde man folgende Rechnung haben:

Da 15 Gramm Zucker in so viel Wasser gelöst, dass die Lösung einen Raum von 50 Cubikcentimeter ausfüllt, die Polarisationsebene um 40° drehen, so müssen sich nach dem vorher Angeführten die Zuckermengen verhalten wie die Drehungswinkel, also: $40 : 30 = 15 : x$; oder

$$x = \frac{30 \times 15}{40} = 11{,}25.$$

Es werden also bei einer Drehung von 30° in dem Raum von 50 Cubikcentimetern $11^1/_4$ Grm. Zucker gelöst sein, und aus dem specifischen Gewichte der Auflösung wird nun leicht der Procentgehalt der Flüssigkeit an Zucker in Gewicht angegeben werden können.

Um das specifische Gewicht dieser Flüssigkeit zu erhalten, hat man nur nothwendig, das dem Polarisationsapparat beigegebene 50 Grm. Fläschchen mit der geprüften Zuckerauflösung anzufüllen, und das Gewicht des Inhaltes in Grammen zu ermitteln. Multiplicirt man das gefundene Gewicht mit 2 und dividirt das Product mit 100, so giebt die gefundene Zahl das specifische Gewicht an.

Hätte das mit obiger Zuckerauflösung angefüllte Fläschchen 54,60 Grm. mehr gewogen, als es leer wog, so würde sein specifisches Gewicht sein:

$$\frac{54{,}60 \times 2}{100} = 1{,}092.$$

In 50 C. C. oder 54,60 Grm. der Zuckerauflösung sind also 11,25 Grm. Zucker enthalten, oder in 109,2 Grm. 22,5 Grm. Zucker. Dem Gewichte nach würden sich also an reinem Zucker in 100 Gewichtstheilen der Flüssigkeit gelöst finden:

$$109{,}2 : 100 = 22{,}5 : x; \text{ oder } x = \frac{100 \times 22{,}5}{109{,}2} = 20{,}6 \text{ Grm.}$$

Statt das specifische Gewicht mit dem 50 Cubikcentimetergläschen zu ermitteln, kann man sich auch der S. 4 gegebenen Tabelle bedienen.

Ist z. B. durch den Polarisationsapparat die Menge des Zuckers

in dem Raum von 50 Cubikcentimeter gefunden, so hat man nur nöthig, die gefundene Zahl zu verdoppeln, und aus der Tabelle das dafür ausgeworfene specifische Gewicht anzunehmen. Man wird dadurch zwar den Zuckergehalt der Flüssigkeiten stets etwas zu niedrig finden, aber der Fehler beträgt selbst bei einem bedeutenden Gehalte an Zucker nicht 0,5 Proc.

Man thut wohl, die Zuckerauflösungen nicht zu concentrirt in den Apparat zu bringen, weil dann die Farben zu weit auseinander rücken und die Bestimmungen unsicherer werden; bis zu 30 Proc. wird man aber recht gut gehen können; concentrirtere Flüssigkeiten aber müssen zweckmässig mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt werden.

Um Runkelrüben auf ihren Gehalt an Zucker zu untersuchen, verfährt man auf folgende Weise:

Die gehörig abgeputzte Rübe wird auf einem gewöhnlichen Reibeisen gerieben, der erhaltene Brei auf ein Tuch von Flanell gebracht, das Tuch zusammengelegt und mit den Händen der Saft ausgedrückt. Mit diesem Saft füllt man das 50 Grm.-Fläschchen genau an, so dass keine Luftblasen darin vorhanden sind, giesst den Inhalt in ein etwas grösseres Glas, und setzt dazu 5 Cubikcentimer an Bleiessig (das kleine, dem Apparat beigegebene Gläschen enthält bis zum Strich genau die verlangte Menge), mit dem man vorher noch das 50 Grm.-Fläschchen nachspülen kann. Durch Umrühren mit einem Glasstabe mengt man beide Flüssigkeiten so sorgfältig wie möglich, und giesst sie dann auf ein Filtrum. Die durchlaufende klare und wasserhelle Flüssigkeit untersucht man auf ihren Zuckergehalt, indem man sie in das Rohr des Polarisationsapparates bringt und wie vorher angegeben verfährt.

Der erhaltene Drehungswinkel ist jetzt aber noch einer Correction unterworfen, weil der Rübensaft durch den Bleiessig verdünnt ward.

Da aus 50 Cubikcentimeter Rübensaft durch Hinzufügen des Bleiessigs 55 Cubikcentimeter gemacht wurden, so muss auch der Drehungswinkel um $^1/_{10}$ vergrössert werden.

Hat also der auf diese Weise geklärte Rübensaft eine Drehung von 15^0 gegeben, so würde dem Rübensaft für sich eine Drehung von

$$50 : 55 = 15 : x; \text{ oder } x = \frac{55 \times 15}{50} = 16{,}5 \text{ Grad geben.}$$

Der Rübensaft wird hiernach, da 15 Grm. Zucker in so viel Wasser gelöst, dass von der Auflösung das 50 Grm.-Fläschchen gefüllt ist, 40^0 Drehung geben, in einem eben so grossen Raum

$$40 : 16{,}5 = 15 \text{ Grm.} : x; \text{ oder } x = \frac{16{,}5 \times 15}{40} = 6{,}19$$

d. i. nahe 6,2 Grm. Zucker enthalten müssen, und in einem doppelt so grossen Raum natürlich doppelt so viel, also 12,4 Grm.

Das specifische Gewicht einer solchen Zuckerlösung würde nach der Tabelle sein 1,0528, und ein Fläschchen, dass 100 Grm. Wasser fasste, würde dann 105,28 Grm. aufnehmen. Dem Gewichte nach muss also der Rübensaft enthalten in 100 Gewichtstheilen

$$105{,}28 : 100 = 12{,}4 : x; \text{ oder } x = \frac{100 \times 12{,}4}{105{,}28} = 11{,}7$$

11,7 Gewichtstheile Zucker.

Durch ähnliche Rechnungen kann man leicht herausfinden, wie

viel Zucker in den Rüben enthalten ist, wenn man im Durchschnitt ihren Gehalt an Saft auf 95 Proc. annimmt.

Doch werden bei gutem Betriebe selten mehr als 80 bis etwa 85 Proc. Saft vom Gewicht der Rüben erhalten, also in ihm nur $^5/_6$ bis nahe $^7/_8$ ihres Zuckergehaltes.

Pohl[1]) hat vorgeschlagen ein halbkreisförmiges Glimmerblättchen zwischen der Proberöhre und dem Polarisator anzubringen, so dass dessen gerader Abschnitt vertical steht und das Gesichtsfeld genau halbirt. Dadurch wird eine weit schärfere Einstellung des Instrumentes möglich, indem der freie Theil des Gesichtsfeldes wie bei gewöhnlich rectificirtem Saccharimeter schwarz, der mit dem Glimmerblättchen bedeckte aber farbig erhellt erscheint. Dreht man den Analysator, so entstehen Farbenwandlungen und diese sind am bemerkbarsten bei geringer Drehung, wenn der Farbenton der farbigen Hälfte des Gesichtsfeldes in blau violettem Lichte glänzt. Jeder Beobachter muss sich auf diese Weise zuerst den Nullpunkt des Instrumentes feststellen. Ist dies geschehen, so werden verschiedene Beobachter dieselben Werthe für dieselben Lösungen ablesen, viel weniger übereinstimmende Resultate aber erhalten, wenn alle denselben Nullpunkt annehmen. Es ist ferner wichtig, die Länge der Röhre zu prüfen, in welche die zuckerhaltige Flüssigkeit gegeben und in den Apparat eingeschaltet wird. Pohl hat die erforderliche Correctionsformel für eine unrichtige Länge berechnet, es ist aber weit einfacher und leicht zu erreichen, dass das Rohr berichtigt werde, so dass die eingefüllte Flüssigkeit genau 200 Mm. lang ist.

Die Beobachtungen müssen ferner stets bei einer Normaltemperatur der Flüssigkeit vorgenommen werden, da, wie Mitscherlich zuerst gezeigt hat, das Ablenkungsvermögen des Zuckers je nach der Temperatur der Lösung verschieden ist. Durch Einstellen der Flüssigkeit in wärmeres oder kälteres Wasser lässt sich freilich leicht annähernd die Temperatur auf 15° C. bringen. Pohl hat aber auch für Beobachtungen bei abweichender Temperatur jetzt für das Mitscherlich'sche Instrument, sowie früher Clerget[2]) für das Soleil'sche die erforderlichen Correctionsformeln berechnet.

Flüssigkeiten, die man mit dem Polarisationsinstrumente untersuchen will, müssen farblos sein oder dürfen doch nur eine höchst geringe Färbung zeigen. Man behandelt sie deshalb mit Bleiessig und wenn nöthig darauf mit Thierkohle bis zur Entfärbung.

Pohl schreibt vor, den Bleiessig darzustellen, indem man 50 Grm. Bleizucker in 900 Grm. Wasser löst und 8 bis 10 Stunden mit 50 Grm. frisch ausgeglühter, ganz feingeriebener Glätte digerirt. Die filtrirte Flüssigkeit versetzt man dann mit soviel Wasser, dass 1 Liter erhalten wird. Nach Müller[3]) sollen auf dieselbe Menge Wasser 100 Grm. Bleizucker und 70 Grm. Glätte verwandt und im Falle die Flüssigkeit durch Kupfergehalt etwas bläulich erscheine, dieser durch Digestion mit Bleispähnen entfernt werden. Man fügt der zu untersuchenden Zuckerlösung $^1/_{10}$ ihres Volumens an Bleiessig hinzu, was in der Regel vollständig genügt, und trennt durch Filtration den nach starkem Schütteln sich ziemlich gut absetzenden Niederschlag von der

---

[1]) Berichte d. kaiserl. Akad. Wien 1856, S. 498. — [2]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CIV, S. 356. — [3]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXXVIII, S. 303.

Flüssigkeit. Nur durch sehr loses Filtrirpapier geht die zähe Flüssigkeit entsprechend schnell. Das am Saccharimeter abgelesene Drehungsvermögen der Lösung muss natürlich der Verdünnung mit Bleiessig wegen um $^1/_{10}$ vermehrt werden.

Diese Klärung pflegt für alle zuckerhaltigen Flüssigkeiten zu genügen, bevor man sie mit Salzsäure behandelt, und dadurch die Inversion hervorgerufen hat (s. Bd. IV, S. 891). Bei dem Erhitzen mit der Säure entsteht aber neben Fruchtzucker zuweilen eine bräunliche Farbe in der Lösung, die durch Thierkohle entfernt werden muss. Da in der Praxis die Inversion sehr häufig vorgenommen wird und die Salzsäure in der Kälte nur sehr langsam die Veränderung des Rohrzuckers zu bewirken vermag, so dass ihr Zusatz zu der Zuckerlösung keine Aenderung in den Angaben des Saccharimeters während der ersten zehn Minuten bemerken lässt, so verfährt man nach Pohl am besten folgendermaassen: Man klärt die zu untersuchende Flüssigkeit, wie oben beschrieben, mit $^1/_{10}$ Bleiessig, entfernt den entstandenen Niederschlag, setzt ebenfalls $^1/_{10}$ Volumen concentrirter farbloser Salzsäure hinzu, schüttelt stark um, worauf sich das gebildete Bleichlorid gewöhnlich leicht absetzt und die darüberstehende Flüssigkeit ganz klar erscheint. Ist dies nicht der Fall, so muss durch weisses Filtrirpapier schnell filtrirt werden. Es wird vorausgesetzt, dass man ein 200 Mm. langes Glasrohr, nicht Messingrohr, damit fülle und in dem Polarisationsapparat sofort prüfe. Das abgelesene Drehungsvermögen muss um $^2/_{10}$ vermehrt werden. Nun erwärmt man die Flüssigkeit auf 68° C., höchstens 72° C. während 15 Minuten (10 Minuten sollen nicht genügen), kühlt durch Einstellen in kaltes Wasser die Flüssigkeit rasch bis zur Normaltemperatur ab und giesst sie, wenn sie gefärbt erscheint, auf 25 CC. Thierkohle, gekörnt wie kleine Reiskörner, die sich in einem Glasrohr von 20 Mm. Weite und 200 Mm. Länge befindet, welches unten bis auf 1 Mm. verjüngt ausgezogen ist und in das man ein loses Bäuschchen Baumwolle vor dem Einbringen der Kohle eingeschoben hat. Die zuerst durchfliessenden 30 CC. der zuckerhaltigen Flüssigkeit entfernt man, weil die Kohle angeblich zuerst daraus etwas Zucker zurückhalten soll, und man daher eine verdünntere Lösung untersuchen würde. Michaelis und Otto finden jedoch diese Behauptung für nicht gerechtfertigt, man kann sich also des ganzen filtrirten Saftes zur Prüfung bedienen. Es entwickelt sich zwar bei dieser Filtration Kohlensäure, die stark saure Flüssigkeit entfärbt sich aber so leicht, dass höchstens zweimaliges Aufgiessen erforderlich wird. Die auf die Normaltemperatur gebrachte Flüssigkeit wird nun wieder auf ihr Drehungsvermögen untersucht, dieses um $^2/_{10}$ wegen der Verdünnung mit Bleiessig und Salzsäure vermehrt, und aus der Differenz der vor und nach dem Erwärmen erhaltenen Angaben geschlossen, wie viel Rohrzucker durch die Säure in Fruchtzucker übergeführt worden ist (siehe Bd. IV, S. 891).

Pohl bemerkt mit Recht, dass die hier gegebene Formel insofern fehlerhaft ist, als 1 Aeq. Rohrzucker ($C_{12}H_{11}O_{11}$) bei der Behandlung mit Säure, bei der Inversion 1 Aeq. Wasser aufnimmt und zu Fruchtzucker ($C_{12}H_{12}O_{12}$) wird und dadurch sein Gewicht im Verhältniss von 100 : 105,26 vermehrt, dass die Formel deshalb

$$A = \frac{D - D'}{a + 1{,}053 \,.\, a'}$$

heissen muss.

Die Prüfung auf den Gehalt einer Flüssigkeit an Fruchtzucker kann mit dem Polarisationsinstrumente eben so leicht wie die Prüfung auf Rohrzucker ausgeführt werden. Wenn 1 Grm. Rohrzucker, in so viel Wasser gelöst dass 100 C.C. Flüssigkeit entstehen, eine Drehung der Polarisationsebene nach rechts um $+ 1{,}333^0$ hervorbringt, wenn die Flüssigkeitssäule 200 Mm. lang und ihre Temperatur 15° C. ist, so veranlasst die Menge des aus 1 Grm. Rohrzucker entstehenden Fruchtzuckers unter denselben Umständen eine Drehung nach links $= - 0{,}461^0$, und daher 1 Grm. Fruchtzucker $= - \frac{0{,}461}{1{,}053} = - 0{,}438^0$ oder 15 Grm. Rohrzucker in so viel Wasser gelöst, dass 50 C.C. Flüssigkeit entstehen, bewirken bei 15° C. eine Drehung von 40° nach rechts, die daraus entstehenden 15,79 Grm. Fruchtzucker eine Drehung von — 13,83 nach links oder 15 Grm. Fruchtzucker von — 13,14°.

Bei der Prüfung von Runkelrübensaft hat man, wie Rossignon gezeigt hat, zwar nie Fruchtzucker zu erwarten, da die gesunden Rüben keine andere Zuckerart als Rohrzucker enthalten, aber Asparagin ist vorhanden und dies bewirkt eine schwache Drehung nach links (Pasteur[1]).

Pohl empfiehlt, da Asparagin schon sofort in der Kälte durch Salzsäure in eine stark rechts drehende Substanz verwandelt wird, stets das oben nach ihm beschriebene Inversionsverfahren, Zusatz von Salzsäure in der Kälte, rasches Ablesen der Drehung und dann Erwärmen vorzunehmen, wodurch auf leichte Weise ein richtiges Resultat erhalten wird, während ohne dieses Fehler bis zu 2 Proc. gemacht werden können. Auch ist es viel richtiger, nicht das specifische Gewicht nach der Tabelle zu berechnen, sondern es direct durch das Saccharometer zu ermitteln.

Auch bei der Prüfung von den Producten der Zuckerfabrikation ist die eben citirte Methode der Inversion nach Pohl sehr empfehlenswerth, da in denselben oft Saccharate enthalten sind, welche, wie Dubrunfaut gezeigt hat, das Drehungsvermögen der Zuckerarten viel zu gering erscheinen lassen, durch den Zusatz der Salzsäure aber alle Saccharate sofort zerlegt werden. Melassen müssen stark mit Wasser verdünnt und ebenso behandelt werden, da sich in ihnen sowohl Asparagin wie Saccharate finden.

Bei der optischen Prüfung von Stärkezuckerlösung ist zu empfehlen, dieselben vorher zum Kochen zu erhitzen. Dubrunfaut, Pasteur, Béchamp, Erdmann[2]) haben nämlich gezeigt, dass frisch in Wasser gelöster Stärkezucker ein weit stärkeres Drehungsvermögen besitzt, als schon längere Zeit in Lösung befindlicher, Pohl fand aber, dass diese Abnahme rasch sich steigere durch Aufkochen, dass sie aber nachher nur sehr langsam weiterschreite. Er bestimmte das Drehungsvermögen von 1 Grm. Stärkezucker in soviel Wasser gelöst, dass 100 C.C. Flüssigkeit entstehen bei 200 Mm. langem Rohre und 15° C. Temperatur, wenn derselbe eben kalt gelöst wurde, zu $+ 0{,}8774^0$, nach einer Minute Kochen und raschem Abkühlen zu $+ 0{,}5136^0$, nachdem die Lösung acht Stunden gestanden, zu $+ 0{,}4653^0$ nach weiteren zwei Stunden zu $+ 0{,}4649^0$.

---

[1]) Ann. d. chim. et phys. [3.] T. III, p. 67. — [2]) Jahresb. v. Liebig u. Kopp, 1856, S. 638 u. ff. 1855, S 671.

Für Dextrin hat Pohl gefunden, dass das Drehungsvermögen = + 2,9191° sei.

Der Milchzucker verhält sich darin dem Stärkezucker ähnlich, dass er längere Zeit gelöst an seinem Ablenkungsvermögen einbüsst (Dubrunfaut und Pasteur[1]). Die aus dem Milchzucker durch Säuren entstehende Lactose (Pasteur) nimmt in ihrem Drehungsvermögen ebenfalls durch längeres Stehen der Lösung ab, es ist dasselbe aber nach 24 Stunden noch grösser als das des Traubenzuckers.

Das Gummi Senegal dreht die Polarisationsebene, nach Biot, nach links, nach der Einwirkung von Säuren aber nach rechts. Dubrunfaut[2]) fand, dass bei der Einwirkung von Salpetersäure, während Schleimsäure gebildet wird, zuerst die Ablenkung nach rechts abnimmt, dann nach links übergeht, dass dies sich später wieder durch die fernere Bildung von Oxalsäure vermindert. In der Mutterlauge befindet sich dann noch eine links drehende Substanz. Er glaubt daher, dass sich bei der Oxydirung von Gummi und Milchzucker die Schleimsäure aus ein und derselben optisch rechts drehenden, die Oxalsäure aber bei Gummi aus einer links, bei Milchzucker aus einer rechts drehenden Substanz bilde.

E. Robiquet[3]) hat endlich ein von Soleil besonders zur Untersuchung von diabetischem Harn eingerichtetes Saccharimeter, welches er Diabetometer nennt, beschrieben.

Die chemische Prüfung zuckerhaltender Substanzen ist nicht minder reichlich mit Vorschlägen bedacht worden, nur einigen derselben kann man jedoch eine praktische Anwendbarkeit zusprechen; für die Ermittelung des Rohrzuckergehaltes in Rohzuckern, Rübensäften und Melassen ist die optische Probe leichter zu erlernen, die chemische Methode von Fehling aber für Chemiker am schnellsten und mit dem genauesten Resultate auszuführen.

Pelouze hat zuerst vorgeschlagen, dünne Rübenschnitte mit Alkohol auszuziehen und den Auszug zu verdampfen. Der Rückstand besteht im Wesentlichen aus Zucker, aber es lösen sich auch noch andere Bestandtheile und man erhält daher immer etwas zu hohe Zuckerangaben.

Nach Peligot ist es besser, die Rübenschnitte, etwa 20 Grm., vorher bei einer 100° C. nicht erreichenden Temperatur zu trocknen. Es gelingt dies am besten unter der Luftpumpe über Schwefelsäure. Wenn die dünnen Rübenschnitte brüchig trocken geworden, verkleinert man dieselben, nach Otto am bequemsten mit Hülfe einer Kaffeemühle, und digerirt dieselben mehrmals mit Alkohol von 0,83 specif. Gewicht bis sie ganz erschöpft sind. Den Auszug verdampft man bei gelinder Wärme oder am besten unter der Luftpumpe über Kalk. Graham, Hoffmann und Redwood empfehlen dem Spiritus einen Tropfen Kalilauge zuzusetzen, und den nach dem Verdampfen des alkoholischen Auszuges bleibenden Rückstand mit völlig absolutem Alkohol zu übergiessen, der keinen Zucker, wohl aber Fett und Farbstoffe löst.

Döbereiner, Herrmann, Pelouze und zuletzt Gall[4]) und Balling haben empfohlen die zu untersuchenden zuckerhaltigen Flüssigkeiten in Gährung zu versetzen und entweder das Gewicht der ent-

---

[1]) Jahresber. v. Liebig u. Kopp, 1856, S. 643 u. ff. — [2]) Jahresber. v. Liebig u. Kopp, 1856, S. 762; Compt. rend. T. XLIII, p. 290. — [3]) Jahresber. v. Liebig u. Kopp, 1856, S. 645. — [4]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXI, S. 59.

weichenden Kohlensäure oder den entstehenden Alkohol zu bestimmen. Gall lässt z. B. etwa 2 Pfund Rüben auf einem scharfen Reibeisen zerreiben, den Saft rasch auspressen, demselben 10 bis 15 Tropfen Schwefelsäure zusetzen und davon 20 Loth in eine Flasche abwiegen, welche zwei Esslöffel voll dickbreiige Hefe enthält. In einigen Stunden beginnt an mässig warmem Orte die Gährung und ist binnen 3 bis 4 Tagen vollendet. Die gährende Flüssigkeit schüttelt man von Zeit zu Zeit leicht um. Dann ermittelt man den durch Entweichen von Kohlensäure entstandenen Gewichtsverlust und rechnet, dass 100 Gewichtstheile Rohrzucker ohngefähr 51,5 Gewichtstheile Kohlensäure oder etwas mehr als das halbe Gewicht liefern. Wenn daher 20 Loth Rübensaft durch die Gährung 1 Loth an Gewicht verlieren, so entspricht dies 10 Proc. Zucker. Der Verlust an Wasser, welches mit der feuchten Kohlensäure sich verflüchtigt hat, wird durch den Rückhalt der Flüssigkeit an Kohlensäure nahezu ausgeglichen. Natürlich wird der Versuch genauer, wenn auch schwieriger für ungeübte Hände auszuführen, wenn man einen dem Fresenius-Will'schen Kohlensäurebestimmungsapparat[1]) ähnlichen anwendet (s. d. 2te Aufl. Bd. I, S. 139), die Kohlensäure durch Schwefelsäure leitet und trocknet und nachher die Flüssigkeit durch Erhitzen von ihrem Kohlensäuregehalt befreit[2]). Diese Methode hat zuerst Krocker[3]) zur Bestimmung von Stärkemehl angewandt. Es gelingt jedoch kaum, allen Zucker vergähren zu lassen, und Unsicherheiten bis über $^1/_2$ Proc. werden bei dieser Probe unvermeidlich bleiben[4]).

Man kann auch die vergohrene Flüssigkeit destilliren, und in dem Destillat durch das Aräometer den erzeugten Alkohol bestimmen oder mit Balling's Saccharometer den frischen Saft und den vergohrenen nach seiner bei Prüfung des Bieres (2te Aufl. Bd. II, Abth. 1, S. 1076 u. folgd.) näher beschriebenen Methode untersuchen und daraus die Menge des gebildeten Alkohols erkennen. Aber alle diese Verfahren haben mindestens den Fehler, dass die Beendigung des Versuches zu lange auf sich warten lässt.

Schatten[5]) hat eine Untersuchungsmethode auf die Beobachtung gegründet, dass Zuckerlösungen mehr Kalk als Wasser aufzunehmen vermögen und zwar in dem Maasse mehr als sie zuckerreicher sind.

10 Grm. einer Lösung, welche 1 bis 16 Proc. Rohrzucker enthält, vermögen folgende Mengen Kalk aufzunehmen:

Zuckergehalt in Procenten.	Gehalt an Aetzkalk in Grm.	Differenz.	Zuckergehalt in Procenten.	Gehalt an Aetzkalk in Grm.	Differenz.
0	0,015		9	0,188	0,028
1	0,029	0,014	10	0,219	0,031
2	0,045	0,016	11	0,244	0,025
3	0,062	0,017	12	0,271	0,027
4	0,080	0,018	13	0,299	0,028
5	0,098	0,018	14	0,330	0,031
6	0,115	0,017	15	0,361	0,031
7	0,136	0,021	16	0,394	0,033
8	0,160	0,024			

[1]) Anleit. zur quant. Analyse von Fresenius. 1854. 3. Aufl. S. 500. — [2]) Siehe auch Dubrunfaut, Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXI, S. 299. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVIII, S. 216. [4]) Roser Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIV, S. 178. — [5]) Verhandl. d. Vereins zur Beförderung d. Gewerbefleisses in Preussen, 1844, u. Dingler's polyt. Journ. Bd. XCV, S. 47.

Mit Hülfe einer Salzsäure von bekanntem Gehalte, die man durch Lackmus roth färbt, lässt sich leicht der Kalkgehalt und nach voranstehender Tabelle daraus der Zuckergehalt berechnen, wenn man die zu untersuchende Flüssigkeit mit überschüssigem Kalkhydrat schüttelt und eine passende, davon abfiltrirte Menge mit der Salzsäure neutralisirt.

Stärkezucker nahm nur etwa $^3/_4$ soviel Kalk als Rohrzucker auf. Honig verdickt sich zu sehr durch Kalkzusatz. Andere organische Substanzen sowie selbst organische Säuren (?) beeinträchtigen die Richtigkeit der Versuche nicht. Berthelot[1]) hat auch die Löslichkeit von Kalk in verdünnten Zucker-, Mannit- und Glycerinlösungen untersucht und kommt zu dem Schluss, dass wenigstens in verdünnter Lösung der Kalkgehalt, welcher durch den Zucker in Lösung übergehe (abgesehen von dem in reinem Wasser löslichen), in dem Verhältniss von 9,8 Thln. Kalk auf 90,2 Thln. Zucker ($2\,CaO : 3\,C_{12}H_{11}O_{11}$) stehe.

Trommer[2]) hat zuerst gezeigt, dass man in einer alkalischen Kupferoxydlösung ein Mittel besitzt, Rohrzucker, Traubenzucker, Dextrin, Gummi von einander zu unterscheiden. Er schreibt vor, die Lösungen der genannten Stoffe mit Kalihydrat zu versetzen und dann eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd zuzutröpfeln. Rohrzucker bildet damit eine tiefblaue Lösung, ohne dass ein Niederschlag entsteht, und kann selbst bis zum Sieden erhitzt werden, ohne dass Kupferoxydul niederfällt, bei fortgesetztem Kochen scheidet sich jedoch Kupferoxydul ab. Traubenzucker auf dieselbe Weise behandelt, giebt zuerst ebenfalls eine dunkelblaue Flüssigkeit, aus der sich, wenn auch die Temperatur nicht erhöht wird, alsbald rothes Kupferoxydul abzuscheiden beginnt; ist der Traubenzucker im Ueberschuss vorhanden, so wird beim Erwärmen auf 70° C. rasch alles Kupfer als rothes Oxydul niedergeschlagen und die Flüssigkeit dadurch farblos. Eine Flüssigkeit, die ein Hunderttausendstel Traubenzucker enthält, giebt noch eine deutliche Abscheidung von Kupferoxydul, selbst noch ein Millionstel kann an dem rothen Schein der Flüssigkeit bei durchfallendem Licht erkannt werden. Dextrin scheidet nur beim Erwärmen bis 85° C. Kupferoxydul ab, in der Kälte nicht; Gummi, Traganth und Stärke geben blaue Niederschläge, welche in der Kalilösung unlöslich, in heissem Wasser löslich sind, beim Kochen jedoch nicht zu Oxydul reducirt werden.

Ure[3]) versetzt eine kalte Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit soviel Aetzkali, dass sie deutlich alkalisch auf Curcumapapier reagirt, und fügt diese den zu untersuchenden Lösungen hinzu. Er bemerkt, dass 30 Thle. schwefelsaures Kupferoxyd von 100 Thln. Stärke- oder Harnzucker reducirt würden, welche Zahlen ganz unrichtig sind (s. folgende Seite).

Barreswil[4]) stellt eine alkalische Auflösung von Kupferoxyd in neutralem weinsaurem Lali unter Zusatz von viel überschüssigem Aetzkali dar und titrirt dieselbe, indem er der siedend heissen Kupferlösung eine Lösung von bekanntem Gehalt an reinem Rohrzucker, der zuvor durch Kochen mit Schwefelsäure in Traubenzucker verwandelt worden ist, aus einer graduirten Röhre tropfenweise zusetzt, bis sie vollständig

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLVI, p. 173; Liebig u. Kopp's Jahresbericht 1856, S. 173; s. auch ebendaselbst 1851, S. 549. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXIX, S. 360. — [3]) Dingler's polyt. Journ. Bd. LXXXV, S. 382. — [4]) Dingler's polyt. Journ. Bd. XCIII, S. 447.

entfärbt und alles Kupfer als Oxydul abgeschieden ist. Eine Rohr- und Stärkezucker enthaltende Flüssigkeit prüft man mit der alkalischen Kupferlösung, indem man zuerst eine Probe ohne Weiteres vornimmt, einen zweiten Theil der Lösung aber vorher mit Schwefelsäure versetzt und kocht, um den Rohrzucker in Traubenzucker zu verwandeln. Aus der Differenz beider Proben berechnet man den Gehalt an jeder der beiden Zuckerarten.

Fehling[1]) hat zuerst die Bestimmung zu einer zuverlässigen und leicht ausführbaren gemacht. Er löst 40 Grm. reinen krystallisirten Kupfervitriol in 160 Grm. Wasser, ferner 160 Grm. reines neutrales weinsaures Kali oder besser 200 Thle. krystallisirten *Tartarus natronatus* in wenig Wasser und setzt mindestens 600 bis 700 Grm. (besser etwas mehr) kaustische Natronlauge von 1,12 specif. Gewicht zu, giesst allmälig die erste Lösung in die zweite und verdünnt die dunkelblaue Flüssigkeit bis zu dem Volumen von 1154,5 C. C. Es enthalten sonach je 10 C. C. der Lösung 0,3465 Grm. Kupfervitriol. Da nun 1 Aeq. Rohr- oder Traubenzucker, wie Fehling zuerst nachwies, genau 10 Aeq. Kupferoxyd zu Oxydul reducirt (1 Grm. Rohrzucker daher 7,2953 Grm. und 1 Grm. wasserfreier Traubenzucker 6,930 Grm. reinen Kupfervitriol), so entspricht der Gehalt der Probeflüssigkeit an Kupferoxyd in 10 Cubikcentimeter 0,050 Grm. Traubenzucker.

Um diese Kupferlösung zu benutzen, werden 10 C. C. derselben mit 40 C. C. Wasser verdünnt und zum Kochen erhitzt; nur wenn die Lösung hierbei klar und unverändert bleibt, ist sie anwendbar. Es wird dies bei der in angegebener Weise bereiteten Probeflüssigkeit der Fall sein, so lange sie keine oder nur wenig Kohlensäure angezogen hat, und noch hinreichend freies kaustisches Alkali in Menge vorhanden ist, weshalb sie in kleinen vollständig gefüllten wohl verschlossenen Gläsern aufzubewahren ist. Trübt eine Probe der Lösung sich jedoch beim Kochen durch abgeschiedenes Kupferoxydul, so setzt man der Flüssigkeit vor dem Erhitzen so viel kaustische Lauge (natürlich dann entsprechend weniger Wasser) hinzu, bis sie beim Kochen sich nicht verändert. Man erhält die Lösung nahezu im Kochen und tröpfelt nun so lange von der zu prüfenden Zuckerlösung, welche neutral oder alkalisch sein muss, aus einer graduirten Röhre zu, als man die Reaction wahrnimmt; je mehr man sich dem Ende nähert, desto röther wird der Niederschlag, desto schneller setzt er sich ab. Die Zuckerlösung muss so verdünnt werden, dass sie nicht über 0,5 bis 1 Grm. Zucker in 100 C. C. enthält (eine etwas grössere Verdünnung schadet nicht).

In der Anzahl der verbrauchten C. C. verdünnter Zuckerlösung waren 0,050 Grm. Traubenzucker enthalten, daraus lässt sich leicht berechnen, wieviel Zucker in der untersuchten Substanz sich befindet. Dieses Verfahren entspricht allen Anforderungen sowohl in Betreff der Leichtigkeit als der Sicherheit der Ausführung. Man kann auch die Kupferoxydlösung im Ueberschuss anwenden und eine bekannte Menge auf Zucker zu prüfende Substanz, jedoch nicht soviel, dass alles Kupfer reducirt werden kann, zusetzen, die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit decantiren, das Kupferoxydul mit heissem Wasser durch Decantation aussüssen und es entweder auf einem gewogenen Filter sammeln

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXII, S. 106 und daraus Dingler's polyt. Journ. Bd. CXVII, S. 276.

und getrocknet wiegen, oder an der Luft glühen und unter Zusatz von Salpetersäure völlig in Oxyd verwandeln und bestimmen, oder die Menge derselben auf maassanalytischem Wege ermitteln.

100 Thle. wasserfreier Traubenzucker oder 95 Thle. Rohrzucker oder 90 Thle. Stärke entsprechen 220,5 Thln. Kupferoxyd = 198 Thln. Kupferoxydul.

Von Pflanzensäften, welche wegen dunkler Färbung die Beobachtung der Reaction nicht gestatten und nur Traubenzucker enthalten, erhitzt man eine abgemessene Menge zum Kochen und giebt etwas Kalkmilch zu, wodurch eine starke Fällung bewirkt zu werden pflegt (Neubauer[1]), noch besser pflegt man denselben Zweck durch Bleiessig zu erreichen, dann filtrirt man wenn nöthig durch Thierkohle und verdünnt in geeignetem Verhältniss.

Enthalten Pflanzensäfte Rohrzucker, so muss dieser in Fruchtzucker übergeführt werden. Man nimmt etwa 20 CC. des, wie vorher beschrieben, geklärten Saftes, setzt 30 bis 40 Tropfen verdünnter Schwefelsäure aus 1 Thl. concentrirter Säure mit 5 Thln. Wasser bestehend hinzu und erhitzt zwei Stunden im Wasserbade, neutralisirt dann mit verdünnter Lösung von kohlensaurem Natron und verdünnt in geeigneter Weise mit Wasser. Auch durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure kann man die Umwandlung bewirken; es dauert aber überhaupt längere Zeit bis sie vollständig ist.

War Trauben- und Rohrzucker gemischt vorhanden, so kann man eine Probe mit dem geklärten frischen Safte, eine zweite mit dem mit Säure digerirten machen und aus der Differenz den Gehalt an beiden Zuckerarten bestimmen, es darf dann aber die Kupferlösung nicht über 70° C. erhitzt werden, dennoch fällt meist die Angabe für Rohrzucker etwas zu gering aus.

Stärkmehl und Dextrin können auf gleiche Weise in Fruchtzucker übergeführt werden wie Rohrzucker, nur muss man die Digestion im Wasserbade mit der Säure wenigstens 24 Stunden andauern lassen oder längere Zeit mit der verdünnten Säure kochen, und hat doch noch zu fürchten, dass eine vollständige Umwandlung nicht stattgefunden habe.

Milchzucker reducirt die alkalische Kupferlösung direct, aber nach Fehling[2]) muss man ihn vorher durch Kochen mit etwas Schwefelsäure in Krümelzucker verwandeln, weil man sonst keine constanten Resultate erhält, was die Versuche von Bödecker und Struckmann[3]) bestätigen, Rigaud wie Städeler und Krause[4]) geben jedoch nach ihren Versuchen an, dass 1 Aeq. Milchzucker genau 7 Aeq. Kupferoxyd reducire. Pasteur[5]) sucht nachzuweisen, dass Milchzucker bei Behandlung mit Säuren nicht in Krümelzucker, sondern in eine von ihm Lactose genannte Substanz übergehe, was insofern nicht in Betracht kommt, als die Lösung genau dasselbe Verhalten gegen alkalische Kupferoxydlösung zeigt wie Krümelzucker.

Wicke und Listing[6]) wollen gefunden haben, dass diese Zuckerbestimmung im diabetischen Harn stets mehr Zuckergehalt anzeige als vorhanden. Fehling's Versuche widersprechen dieser Angabe, und

---

[1]) Archiv d. Pharm. [2.] Bd. LXXII, S. 278. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. 1858, S. 75; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXLVIII, S. 454. — [3]) Annal. d Chem. u. Pharm. Bd. C; S. 264 ff. — [4]) Jahresber. von Liebig u. Kopp, 1854, S. 746. — [5]) Jahresber. von Liebig u. Kopp, 1856, S. 645. — [6]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVI, S. 87, 93 u. 100.

es scheint, als ob, wie bei einigen Versuchen von Schiff[1]), eine nicht genau nach Fehling's Vorschrift angefertigte Kupferlösung oder der Umstand, dass nicht genug freies Alkali in der Flüssigkeit war, oder die Zuckerlösung freie Säure (s. d. Anm. u.) enthielt, zu fehlerhaften Resultaten geführt habe. Werther[2]) giebt an, dass Essigsäure reducirend auf die richtig bereitete viel freies Aetznatron enthaltende kochende Kupferlösung wirke. Dies ist jedoch nur der Fall, wenn man concentrirte Essigsäure in die kochende Flüssigkeit tropft, nicht aber, wenn essigsaure Salze, z. B. von der Klärung des zuckerhaltigen Saftes herrührend, in der Flüssigkeit enthalten sind. Werther's Bedenken, ob die durch Kochen mit Säuren aus Rohrzucker Stärke- oder Milchzucker entstehenden Krümelzuckerarten alle gerade gleich zusammengesetzt seien, wenn sie auch 10 Aeq. Kupferoxyd zu reduciren vermöchten, trifft durchaus nicht die Zulässigkeit und Genauigkeit der Probe. *V.*

Saccharit. Dieses in Gangtrümern des Serpentins vom Gläsendorfer Berge bei Frankenstein in Schlesien vorkommende Mineral, welches derb und krystallinisch feinkörnig ist und wegen der Aehnlichkeit mit feinkörnigem Zucker von E. F. Glocker[3]) Saccharit genannt wurde, ist in einer Richtung spaltbar, theils rein weiss, theils grünlichweiss bis apfelgrün, wenig glänzend bis schimmernd, von einem in das perlmutterartige geneigten Glasglanze, theils matt, an den Kanten durchscheinend und sehr spröde. Die Härte ist = 5,0 bis 6,0, das specif. Gewicht = 2,66 bis 2,69. Vor dem Löthrohre wird es graulichweiss, undurchsichtig und schmilzt nur an den scharfen Kanten. Mit Borax giebt es ein klares Glas, von Salz- oder Schwefelsäure wird es unvollständig zersetzt. Nach der Analyse C. Schmidt's[4]) enthält der Saccharit 58,93 Kieselsäure, 23,50 Thonerde, 1,27 Eisenoxyd, 0,39 Nickeloxydul, 5,67 Kalk, 0,56 Magnesia, 0,05 Kali, 7,42 Natron, 2,21 Wasser, doch scheint es, dass der Wassergehalt die Folge einer beginnenden Umänderung ist, welche überhaupt auf die Mengen der Bestandtheile Einfluss hat. Aus den Analysen des Andesin von Delesse und Deville geht mit Wahrscheinlichkeit hervor, dass der Saccharit, wie der Andesin zum Oligoklas gehört. *K.*

Sacharoïd nannte Kane[5]) wegen seines süsslichen Geschmacks ein Product, welches er bei der Zersetzung des Pseudo-Erythrins von

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIV, S. 330. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXIV, S. 371. Essigsäure wirkt hier mittelbar reducirend, wie jede andere Säure, indem sie Alkali neutralisirt; wenn die Flüssigkeit daher wirklich einen hinreichenden Ueberschuss von Alkali enthielt, so wird sich die Kupferlösung auch nach vorherigem Zusatz von etwas Essigsäure beim Kochen nicht zersetzen, denn mit essigsaurem Alkali, mit neutralem oder basischem essigsauren Blei auch in grosser Menge versetzt, verändert sie sich beim Kochen durchaus nicht, was schon der Umstand beweist, dass mit überschüssigem essigsauren Blei geklärte Fruchtsäfte zuweilen etwas weniger Kupfersalz reduciren (durch Abscheidung fremdartiger reducirend wirkender Bestandtheile), nie aber mehr als die unreinen Säfte vor Zusatz des Acetats. Wenn aber zu der kochenden Kupferlösung freie Säure hinzugefügt wird, so bewirkt Schwefelsäure, wie Oxalsäure oder Weinsäure und jede andere Säure eine Abscheidung von Kupferoxydul, weil an dem Punkte, wo die Säure hinzukam, es, wenn auch nur vorübergehend, an freiem Alkali fehlte. Es scheint dieser Umstand oft nicht berücksichtigt oder falsch gedeutet zu sein, obgleich die wahre Ursache, theilweiser Mangel an Alkali, sehr nahe liegt. *Fe.*

[3]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXIV, S. 494. — [4]) Pogg. Annal. Bd. LXI, S. 387. — [5]) Compt. rend. de l'acad. T. IX, p. 656; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XIX, S. 324.

Heeren (Lecanorsaures Aethyloxyd s. Bd. IV, S. 790) erhielt, und welches er für nicht identisch mit Orcin ansieht; beide Körper sind jedoch wahrscheinlich mit einander identisch. *Fe.*

Saccharometer, eigentlich syn. mit Saccharimeter; als Saccharometer bezeichnet man andererseits aber auch hauptsächlich die zur Prüfung von Zuckerlösungen dienenden Aräometer, und Balling nennt das von ihm zur Prüfung von Würze oder gekochtem Bier gebrauchte Aräometer ein Saccharometer; daher er die von ihm angegebene Methode, aus dem specifischen Gewicht des gekochten und ungekochten Biers den Gehalt an Malzextract und Alkohol zu bestimmen, als saccharometrische Probe bezeichnet (s. unter Bier, 2te Aufl. Bd. II, Abthlg. 1, S. 1078). *Fe.*

Saccharolate, *Sacharoles*, ist eine bei den Franzosen gebräuchliche Benennung gewisser Arzneiformen, welche Zucker in fester Form enthalten. Man erhält z. B. ein Spargelsaccharolat, indem man den gereinigten Spargelsaft mit Zucker mischt und damit eintrocknet. Auch die sogenannten Oelzucker, Elaeosacchara, Mischungen von ätherischen Oelen mit gepulvertem Zucker, gehören hierher. *Wp.*

Saccharum, Sacharum, syn. Zucker.

Saccharum officinarum, das gewöhnliche Zuckerrohr (s. d. Art.)

Saccharum saturni s. Bleizucker.

Sacchulmin, Sacchulminsäure, durch Zersetzung von Zucker mittelst verdünnter Säuren erhaltene moderartige Producte (s. unter Humus).

Sadebaumkraut, von *Juniperus Sabina*, *L.*, ein zu den Coniferen gehörender Strauch, der im südlichen Europa vorkommt; die Pflanze enthält ein eigenthümliches ätherisches Oel.

Sadebaumöl, Sabina- oder Sevenbaumöl, ein flüchtiges Oel, welches sowohl aus den Beeren, wie auch aus dem frischen und getrockneten Kraut von *Juniperus Sabina* L. durch Destillation mit Wasser gewonnen wird. Nach Dumas[1]) ist es mit dem Terpentinöl isomer und hat daher die Formel $C_{5n}H_{4n}$.

Das Sadebaumöl ist beinahe farblos und dünnflüssig, verharzt aber an der Luft theilweise und wird dabei gelb und etwas dickflüssig. Es riecht durchdringend, widerlich, schmeckt gewürzhaft scharf, kampherähnlich bitter. Specif. Gewicht = 0,91 bis 0,94. Absoluter Alkohol löst das Sadebaumöl in jedem Verhältniss, mit 2 Thln. höchst rectificirtem Weingeist giebt es eine klare, mit 3 Thln. oder mehr eine opalisirende Auflösung. Mit Jod verpufft es, von concentrirter Salpetersäure wird es in einen röthlichgelben Balsam verwandelt. Mit concentrirter Schwefelsäure zu gleichen Theilen gemischt, soll es, nach Winckler[2]), ein Viertel seines Gewichts von einem Oele liefern, das nach Destillation über Kalkhydrat dem Thymianöl sehr ähnlich ist.

Nach Zeller[3]) giebt frisches Sadebaumkraut $1\frac{1}{3}$ Proc., getrocknetes Kraut 2 Proc. Oel. Frische Beeren liefern 10 Proc. *Wp.*

---

[1]) Journ. de chim. méd. Juin 1835, p. 307 ff.; Journ. f. prakt. Chem. Bd. IV, S. 435. — [2]) Buchner's Repert. [2.] T. XLII, p. 330. — [3]) N. Jahresber. f. Pharm. Bd. XII, Heft I.

Sächsisches Blau, *Bleu de Saxe, Saxon blue*, heisst das mit der Auflösung von Indigo in Schwefelsäure auf Wolle dargestellte Blau, indem Barth in Grossenhayn in Sachsen 1740 die Auflöslichkeit des Indigo in Schwefelsäure und das Färben damit entdeckte (s. Indigsolution). Diese Farbe wird der Faser durch Behandeln mit kochendem Wasser oder Seife allmälig entzogen, wenn sie nicht vorher mit Alaun oder anderen passenden Beizmitteln behandelt war.

Als Sächsisch-Blau oder Neublau kommen auch blaue, meistens Indigkarmin enthaltende Farbentäfelchen in den Handel (s. Bd. V, S. 533).
Fe.

Sächsisches Grün wird die durch Behandlung der mit Indigosolution gefärbten Zeuge mit einer gelben Farbbrühe (Gelbholzabkochung) erhaltene grüne Farbe genannt.

Sämisch-Leder, Waschleder s. bei Leder (Bd. IV, S. 807).

Sätersbergit. Von dem Arsenikeisen, Fe_4As_3 (dem Lölingit der Mineralogen), ist das Arsenikeisen vom Sätersberge (daher der Name) bei Fossum im Kirchspiele Modum in Norwegen verschieden, welches zwischen silberweiss und stahlgrau ist, das specifische Gewicht = 7,09 und eine nicht mit den Formen des Lölingit übereinstimmende Krystallisation zeigt. Th. Scheerer's [1]) Analysen ergeben die Formel FeAs. Dieselbe Verbindung findet sich auch an anderen Fundorten, so wurde von B. Illing [2]) ein Arseneisen von Andreasberg am Harz, von Weidenbusch [3]) ein Arseneisen von Schladming in Steiermark gleich zusammengesetzt gefunden. Dagegen fand Weidenbusch bei dem letzteren das auffallend hohe specifische Gewicht = 8,67 bis 8,71. Auch Behnke [4]) unterschied zweierlei Arseneisen, so dass die Existenz zweier verschiedenen Verbindungen FeAs, und Fe_4As_3 wohl constatirt ist, nur die Bestimmung der übrigen Eigenschaften noch Manches zu wünschen übrig lässt, um die Species krystallographisch und physikalisch festzustellen. (Vergl. Arseneisen Bd. II. 1, S. 243, wo es Zeile 5 des Art. Fe_4As_3 statt Fe_4As_3 heissen muss, und Zeile 9 FeAs statt $FeAs_3$.)

Sättigen, Sättigung, Saturiren. Bei allen chemischen Verbindungen erfolgt die Vereinigung nur nach bestimmten Verhältnissen, welche selbst bei den schwächeren und weniger innigen Verbindungen nach einer Seite hin nicht überschritten werden können; bei den innigeren, den eigentlich chemischen Verbindungen ist dies Verhältniss für jedes der Körper ein unveränderliches. Wir sagen nun, ein Körper sei mit einem anderen oder durch denselben gesättigt, oder es finde Sättigung statt, wenn diese bestimmte Verbindung eingetreten ist, und jener Körper von diesem daher nichts mehr aufzunehmen vermag. So sprechen wir bei Auflösungen von Sättigung, wenn das Lösungsmittel von dem zu lösenden Körper so viel aufgenommen hat, als es unter den gegebenen Umständen aufzunehmen vermag; die Lösung ist unter diesen Umständen eine »gesättigte« oder »concentrirte«. Die Löslichkeit ist abhängig von der Temperatur, sie ist bei bestimmter Temperatur eine gegebene Grösse, sie wechselt mit dieser und zwar

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. XLIX, S. 536; Bd. L, S, 156. — [2]) v. Leonh., Jahrb. der Min. 1853, S. 818. — [3]) Kenngott's Uebersicht 1852, S. 97. — [4]) Pogg. Annal. Bd. XCVIII, S. 187.

nimmt sie mit steigender Temperatur in der Regel zu; eine bei niedriger Temperatur gesättigte Lösung ist es daher bei höherer Temperatur meistens nicht mehr; umgekehrt wird eine bei höherer Temperatur gesättigte Lösung bei niederer Temperatur einen Theil des gelösten Körpers abscheiden, oder sie bleibt »übersättigt« (s. Auflösen und Auflöslichkeit).

Das Wort »Sättigen« wird dann in Beziehung zu Säuren oder Basen auch gleichbedeutend mit Neutralisiren genommen, die Säuren sättigen die Basen und umgekehrt (s. Neutralisiren).

In pharmaceutischer Beziehung wird weiter noch speciell eine verdünnte Lösung von kohlensaurem Alkali nach dem Sättigen mit einer Säure eine »Sättigung« oder »Saturation« (s. d. flgd. Art.) genannt. *Fe.*

Sättigung, Saturation, ist ein pharmaceutischer Kunstausdruck, mit welchem man die Mischung oder neutralisirte Lösung von kohlensaurem Kali, Natron oder Ammoniak mit Essig, Citronensaft, mit Citronsäure oder Weinsteinsäure bezeichnet, wobei, natürlich unter Entwickelung von Kohlensäure, essigsaures, citronsaures oder weinsaures Alkali entsteht. Das Product einer solchen Saturation enthält aber ausserdem doppeltkohlensaure Salze oder freie Kohlensäure, denen die medicinische Wirksamkeit hauptsächlich zugeschrieben wird.

Gewöhnlich verfährt man bei Saturationen in der Weise, dass man die flüssige Säure in ein weitmündiges Gefäss, etwa in eine Mensur, giesst und allmälig das kohlensaure Salz in fester Form oder in Auflösung hinzufügt, bis keine starke Effervescenz mehr stattfindet; oder umgekehrt wird die Säure der Alkalilösung zugemischt. Auf eine eigentliche Neutralisation der Säure muss man verzichten, sie ist mit kohlensauren Salzen ohne Erwärmung nicht zu erreichen, und würde in diesem Falle ein dem Zwecke nicht entsprechendes Product liefern. Mohr giebt folgende Anleitung zur Darstellung wirksamer Saturationen: Man bringt das kohlensaure Alkali, in der ganzen bestimmten Menge Wasser gelöst, in das zur Aufnahne der Arznei bestimmte Gefäss, welches starkwandig, von sogenanntem doppelten Glase sein muss. Nachdem noch die übrigen etwa verordneten Arzneimittel hinzugethan worden, stellt man das Glas fünf Minuten in recht kühles Brunnenwasser und giesst nun die Säure langsam an der Wand desselben herab, damit sie sich möglichst wenig mit der übrigen Flüssigkeit mische, der Kork wird fest in die Mündung hineingedrückt und überdies mit einem sogenannten Champagnerknoten befestigt. Nachdem das Glas eine Zeit lang ruhig gestanden, schwenkt man es vorsichtig, damit die Flüssigkeiten sich mischen. Die freiwerdende Kohlensäure, welche bei dem gewöhnlichen Verfahren entweicht, wird hier grösstentheils in die Flüssigkeit hineingepresst und so von ihr zurückgehalten. Uebrigens hat man darauf zu sehen, dass die Mischung nicht zu wenig Wasser enthalte, weil sonst eine Absorption der Kohlensäure nicht möglich ist. *Wp.*

Sättigungscapacität. Hiermit bezeichnete Berzelius die Sauerstoffmenge, welche in der Base enthalten sein muss, um mit 100 Gewichtstheilen wasserfreier Säure ein neutrales Salz zu bilden. So ist die Sättigungscapacität der Schwefelsäure 20,0, der Salpetersäure 14,81, der Kohlensäure 36,36, der Essigsäure 15,69 u. s. w. Da nämlich in den neutralen schwefelsauren Salzen der Sauerstoff der Säure zu dem der Base sich verhält = 3 : 1; in den neutralen sal-

petersauren Salzen wie 5:1; in den kohlensauren Salzen, wie 2 : 1; in den essigsauren Salzen wie 3 : 1 u. s. w., und da ferner 100 wasserfreie Schwefelsäure 60,0 Sauerstoff, 100 Salpetersäure 74,07 und 100 Kohlensäure 72,72, 100 wasserfreie Essigsäure 47,06 Sauerstoff enthalten, so ist die Sättigungscapacität der Schwefelsäure $\frac{60}{3} = 20$, der Salpetersäure $\frac{74,07}{5} = 14,81$; der Kohlensäure $\frac{72,72}{2} = 36,36$, der Essigsäure $= \frac{47,06}{3} = 15,69$.

Fe.

Säuerlinge nennt man diejenigen Mineralwasser, welche hinreichend freie Kohlensäure enthalten, so dass der Geschmack derselben sich bemerkbar macht (s. Bd. V, S. 309).

Säuerung. So bezeichnet man die Umänderung organischer Substanzen, bei welcher beabsichtigt oder nicht beabsichtigt freie Säure auftritt; so tritt eine Säuerung ein beim zu langsamen Abkühlen in der Bier- oder Branntweinwürze (s. 2te Aufl. Bd. II, Abth. 1, S. 1060); so säuert sich geringer Wein oder Bier an der Luft; im gährenden Kohl tritt freie Säure auf; diese Säuren sind Essigsäure, häufig Milchsäure, Buttersäure u. a. Die Säurebildung ist zuweilen ein Fäulnissprocess, zuweilen ein Verwesungsprocess (vergl. Gährung und Verwesung).

Fe.

Säulen, elektrische, galvanische, Volta'sche, Zambonische u. s. w. s. unter Elektricität und Galvanismus.

Säure, antimonige, arsenige, schweflige u. s. w. s. u. antimonige Säure, arsenige Säure, schweflige Säure u. s. w.

Säurebilder s. u. Amphigenstoffe 2. Aufl., Bd. I. S, 761.

Säure der Vogesen wurde von John zuerst die Traubensäure genannt, weil sie in der in den Vogesen gelegenen Fabrik, in Thann, entdeckt war.

Säure des rothwerdenden Salzes, Rothsäure, nannte Zeise die Kohlenschwefelwasserstoffsäure wegen des Verhaltens der daraus resultirenden Ammoniumverbindung (s. Bd. IV. S. 518 u. 534).

Säurehydrate s. Säuren.

Säuren, versüsste, ein jetzt wenig mehr gebräuchlicher Ausdruck, womit man die durch Einwirkung von Säuren auf Alkohol entstehenden ätherhaltigen Flüssigkeiten bezeichnet, weil durch die Aetherbildung der saure Geschmack und die saure Reaction zum Theil aufgehoben oder die Säure „versüsst“ wird.

Wp.

Säuren und Säurehydrate. Als Säuren bezeichnet man eine Reihe von zusammengesetzten Körpern, die bestimmte Eigenschaften gemeinsam haben, namentlich die, dass sie mit Basen Salze (s. d.) bilden; weniger wesentlich ist die Fähigkeit vieler derselben, verschiedene blaue Pflanzenfarben, Lackmus, Veilchensaft, Tinctur von Iris, von Rittersporn, Dahlien u. s. w. zu röthen; die löslichen Säuren

zeigen dann meistens noch einen mehr oder weniger stark sauren Geschmack. Diese letzteren Eigenschaften sind um so weniger wesentlich zur Feststellung des Begriffes „Säure“, als überhaupt kein absoluter Gegensatz oder keine scharfe Scheidung zwischen „Säure“ und „Base“ stattfindet; im Gegentheil zeigt sich hier ein allmäliger Uebergang, und sogar ein und derselbe Körper kann sich unter gewissen Umständen als Säure, unter anderen als Base zeigen, so Thonerde, Goldoxyd u. a.; arsenige Säure ist eine schwache Säure, die sich mit Basen, aber auch mit stärkeren Säuren verbindet; die verwandte phosphorige Säure hat dagegen stark saure Eigenschaften.

Die Ansicht über Zusammensetzung und Constitution der Säuren hat sich mit der Entwickelung und Ausdehnung der chemischen Kenntnisse wesentlich verändert. Von den ältesten Zeiten bis in das 18. Jahrhundert nahm man, um das Gemeinsame in den Eigenschaften der Säuren zu erklären, in allen einen gemeinschaftlichen Grundstoff, eine Ursäure an, aus welcher durch Hinzukommen anderer Stoffe die verschiedenen Säuren entstehen; oder man hatte die Ansicht von dem Vorhandensein eines eigenthümlichen, in allen Säuren vorhandenen ätzenden Princips. Hinsichtlich der Bestandtheile der Säuren war nach Stahl's Phlogistontheorie angenommen, dass die durch Verbrennung von Schwefel, Phosphor u. s. w. entstehenden Säuren die betreffenden Radicale minus Phlogiston enthalten (s. Phlogiston). Ein wesentlicher Schritt zur richtigen Erkenntniss war die Entdeckung Lavoisier's, dass viele Säuren den von Scheele und Priestley entdeckten Sauerstoff enthalten; er glaubte sogar in allen Säuren Sauerstoff annehmen zu müssen, und betrachtete daher diesen Körper als das eigentlich säurenerzeugende Princip, und gab ihm daher den Namen Oxygenium (Säureerzeuger). Wenn nun auch in vielen sauren Verbindungen Sauerstoff nachgewiesen werden konnte, so gelang dies doch nicht bei allen, wie z. B. in der Salzsäure, im Fluorwasserstoff u. s. w.; man hatte die Ansicht, dass dennoch diese Körper Sauerstoffverbindungen seien, und nahm daher in denselben ein hypothetisches Radical an, das Murium oder Muriaticum, Fluorium, welches, mit Sauerstoff und den Elementen des Wassers verbunden, die bekannten Säuren: Salzsäure und Flusssäure u. s. w. bilde. In neuester Zeit hat Schönbein diese Ansicht wieder aufgenommen, indem er nach Berthollet Chlor, Brom u. s. w. als Superoxyde betrachtet (s. Sauerstoff, activer, und Superoxyde).

Berthollet hatte sich schon im Allgemeinen (1789) gegen die Ansicht erklärt, dass alle Säuren Sauerstoff enthalten; die Untersuchungen von Gay-Lussac und Thénard (1809) über Salzsäure, sowie die Arbeit von Gay-Lussac über Blausäure und Jodwasserstoff machten es unzweifelhaft, dass es Säuren gebe, in denen Sauerstoff in keiner Weise nachgewiesen werden konnte. Humphry Davy gab nun eine bestimmte Erklärung über die Bestandtheile dieser sauerstofffreien Säuren und ihres Verhaltens, Berzelius schloss sich dieser Ansicht (um 1820) an, wonach sie allgemein von den Chemikern angenommen war. Nach dieser Ansicht giebt es zwei verschiedene Reihen von Säuren, die sauerstoffhaltenden Säuren oder Sauerstoffsäuren (Oxacides), und die sauerstofffreien Säuren, welche, da sie alle Wasserstoff enthalten, als Wasserstoffsäuren (Hydracides) bezeichnet wurden, besser aber Halogensäuren oder Haloidsäuren genannt werden, wenn man ihnen einen besonderen Namen geben will.

Danach wurde in der ersten Reihe der Sauerstoff, in der zweiten Reihe der Wasserstoff als das säurende oder acidificirende Princip angesehen[1]), und der mit Sauerstoff oder Wasserstoff verbundene Körper als das Säureradical.

Berzelius machte nun schon darauf aufmerksam, dass das *principium aciditatis* nicht in dem Sauerstoff liege, sondern in dem mit diesem verbundenen Radical, indem Sauerstoff sowohl die Säuren wie auch die Basen bilde. Die Ursache kann hier aber überhaupt nicht in dem einen Elemente allein gesucht werden, da ja z. B. Mangan und Sauerstoff nach den Mengenverhältnissen, in welchen sie sich vereinigen, ein Mal eine Base, das andere Mal Säuren und wieder das indifferente Hyperoxyd bilden.

Wenn man nun die sogenannten Wasserstoffsäuren den Sauerstoffsäuren gegenüberstellt, so darf dies nicht so verstanden werden, als wenn der Wasserstoff in jenen Verbindungen dieselbe Rolle spiele oder gleichbedeutend wäre, wie der Sauerstoff in den Sauerstoffsäuren. Schon H. Davy und Gay-Lussac sahen in dem Wasserstoff der Wasserstoffsäuren das säurungsfähige Radical, dagegen in dem mit demselben verbundenen elektronegativen Körper, Chlor, Brom, Schwefel u. s. w., den dem Sauerstoff entsprechenden Bestandtheil; die Wasserstoffsäuren stehen daher ihrer Zusammensetzung nach neben dem Wasser, und wir haben daher HO, HCl, HI u. s. w. Nennen wir in diesen Verbindungen den Sauerstoff elektronegativ, das damit verbundene Element elektropositiv, so ist in den Wasserstoffsäuren das Chlor u. s. w. der negative, der Wasserstoff der elektropositive Bestandtheil. Nachdem wir nun endlich auch noch bestimmte Säuren kennen gelernt haben, in welchen weder Sauerstoff noch Wasserstoff enthalten ist, wie z. B. die Sulfokohlensäure (Schwefelkohlenstoff), so kann es nicht mehr bezweifelt werden, dass der Sauerstoff in den Säuren auch durch Schwefel, Chlor u. s. w. ersetzt werden kann, und wollen wir daher diese Verbindungen überhaupt nach dem hier als elektronegativ zu bezeichnenden Element benennen, so müssen wir neben Sauerstoffsäuren die Sulfosäuren, Selen- und Tellursäuren, die Chlorosäuren u. s. w. aufführen, bei welchen consequenterweise auch die Wasserstoffsäuren der betreffenden Elemente einzutheilen wären.

Mit der Annahme der sogenannten Wasserstoffsäuren neben den Sauerstoffsäuren konnte von einer gleichen Constitution aller Säuren nicht mehr die Rede sein, da sie in der Zusammensetzung so wesentlich verschiedenartig sind; Schwefelsäure, SO_3, und Salzsäure, HCl, bieten in dieser Beziehung nichts Analoges. Dazu kam noch das verschiedene Verhalten beiderlei Säuren gegen Wasser und gegen Basen.

Die wasserfreien Sauerstoffsäuren, Säureanhydride wie wir sie jetzt nennen, verhalten sich nun nicht wie eigentliche Säuren, erst nachdem sie sich mit Wasser zu Hydraten verbunden haben, sind sie eigentliche Säuren, zeigen sie die Eigenschaften von Säuren, und verbinden sich mit Metalloxyden und zwar jetzt unter Abscheidung von Wasser. Den Hydraten der Sauerstoffsäuren kann in der Regel nur schwierig das Hydratwasser entzogen werden; die Anhydride werden meistens nur auf sehr umständlichem Wege erhalten.

Die sogenannten Wasserstoffsäuren verbinden sich zum Theil frei-

[1]) L. Gmelin's Handb. 5. Aufl. Bd. I, S. 466.

lich auch mit Wasser, aber die Verbindung wird viel leichter als bei den Sauerstoffsäuren, schon durch Wärme getrennt; die Wasserstoffsäuren verhalten sich schon im wasserfreien Zustande als Säuren, sie verbinden sich auch in diesem Zustande mit wasserfreien Metalloxyden, und zwar erfolgt selbst bei Anwendung wasserfreier Säure und Base die Verbindung unter Abscheidung von Wasser.

Humphry Davy zeigte nun zuerst, dass die Säurehydrate den reinen Wasserstoffsäuren ähnlich seien, insofern man die ersteren als eine ternäre Verbindung von Wasserstoff, Sauerstoff und einem dritten Element zu betrachten habe, so das Schwefelsäurehydrat als HO_4S; in den Wasserstoffsäuren sei dagegen der Wasserstoff nur mit einem anderen Element, in der Salzsäure mit Chlor HCl u. s. w. verbunden; die Bildung von Salz erfolgt daher bei den Sauerstoffsäuren wie bei den Wasserstoffsäuren, indem Metall an die Stelle von Wasserstoff tritt. Dulong kommt das Verdienst zu, diese Ansichten deutlicher ausgesprochen und näher entwickelt zu haben; er zeigte zuerst, dass die Sauerstoffsäurehydrate als Verbindungen von Wasserstoff mit einem zusammengesetzten Körper betrachtet werden können. So ist

Salpetersäurehydrat als Wasserstoffverbindung $= H \,.\, NO_6$
Schwefelsäurehydrat „ „ $= H \,.\, SO_4$
Kohlensäurehydrat „ „ $= H \,.\, CO_3$
Oxalsäurehydrat „ „ $= H \,.\, C_2O_4$.

Diesen Verbindungen schliessen sich dann die Wasserstoffsäuren als analog constituirt an:

Chlorwasserstoffsäure $= H \,.\, Cl$
Fluorwasserstoffsäure $= H \,.\, F$
Jodwasserstoffsäure $= H \,.\, I$.

Diese Ansicht über die Zusammensetzung der Säuren ist später von Clarke und von Graham unterstützt und erweitert; Liebig zeigte, dass diese Ansichten auch bei den organischen Säuren anwendbar seien und hier wie auch bei den Phosphorsäuren manche Erscheinungen besser erklären, als die Ansichten von Berzelius über die Constitution der Säuren. Gerhardt und Laurent bezeichnen dieser Ansicht zufolge alle Säuren als Verbindungen von durch Metalle vertretbaren Wasserstoff mit einem Element oder einem zusammengesetzten Radical, aber sie machen hier den Unterschied, dass sie die Hydrate der Sauerstoffsäuren auf den Typus Wasser $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O_2$ beziehen, die Wasserstoffsäuren auf den Typus Wasserstoff $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$. Diese Ansicht ist namentlich in den letzten Jahren mehr und mehr angenommen, und wir betrachten daher die Säuren nach zweierlei Weisen, welche wir daher zu erörtern haben; nämlich die ältere Ansicht von Berzelius, welche wohl noch bei einem grossen Theil der deutschen Chemiker in Gebrauch ist, und die sogenannte Binartheorie, welche in der veränderten Weise, wie sie namentlich Gerhardt eingeführt hat, in den neueren Schriften und Abhandlungen vielfach benutzt ist. Dabei ist zugleich noch vorauszuschicken, dass wir die Säuren dem Ursprunge nach als anorganische und organische unterscheiden.

Berzelius ging bei seiner Theorie von den damals besser bekann-

ten anorganischen Säuren aus. Er theilte, wie erwähnt, die Säuren zunächst in Sauerstoffsäuren und Wasserstoffsäuren. An die Sauerstoffsäuren schliessen sich, nach ihm, die Verbindungen an, in welchen der Sauerstoff durch die sogenannten Amphigenstoffe Schwefel, Selen und Tellur (s. unten) ersetzt ist, Verbindungen, die man also als Sulfosäuren, Selenosäuren und Tellurosäuren zu bezeichnen hat.

Die Sauerstoffsäuren, *Oxacides*, sind Verbindungen von Sauerstoff mit einem elektropositiven Element, meistens einem Metalloid, doch verhalten sich die höheren Oxyde der Metalle auch wie Säuren. Die Sauerstoffsäuren RO_n entstehen durch unmittelbare oder mittelbare Oxydation des betreffenden Elements R; die wasserfreien Säuren verbinden sich mit Wasser meistens unter Wärmeentwickelung, die Hydrate $nHO.RO_n$ sind zum Theil fest, zum Theil flüssig, einige verlieren das Wasser schon bei schwächerer, andere bei stärkerer Hitze, aus anderen endlich wird es durch Erhitzen für sich überhaupt nicht abgeschieden; aus allen Hydraten scheidet sich das Hydratwasser beim Zusammenkommen mit Basen aus (s. unter Salze).

Ausser den Sauerstoffsäuren, welche im wasserfreien Zustande neben Sauerstoff nur ein einzelnes Element enthalten, den anorganischen Säuren, giebt es noch solche, welche neben Sauerstoff noch aus Kohlenstoff und aus anderen Elementen bestehen, es sind die organischen Säuren. Man unterschied früher auch die anorganischen als binäre Säuren, weil aus zwei Elementen im wasserfreien Zustande bestehend, von den ternären oder quaternären organischen Säuren, indem man annahm, dass in diesen die Moleküle aller Elemente unmittelbar zu einem Ganzen mit einander verbunden sind. Später kam man zu der Ansicht, dass bei den organischen Säuren die brennbaren Elemente unter sich oder noch mit einem Theil Sauerstoff zu einer innigeren Verbindung, zu einem Radical, verbunden seien, welches Radical dann mit dem übrigen Sauerstoff zu einem Oxyd verbunden sei. Bei den anorganischen Sauerstoffsäuren ward aller Sauerstoff mit dem als Radical auftretenden elektropositiven Element als verbunden angenommen. Diese letzteren sind nach dieser Ansicht daher Oxyde von Elementen, die organischen Säuren aber Oxyde von zusammengesetzten Radicalen.

Nach der Binartheorie sind nun aber alle Sauerstoffsäuren, die anorganischen wie die organischen, Oxyde zusammengesetzter Radicale; so enthält hier die Schwefelsäure das Radical SO_2 oder S_2O_4, die Phosphorsäure PO_2, die Oxalsäure CO_2 oder C_2O_4, die Essigsäure $C_4H_3O_2$ u. s. w. (s. unten).

Die Sulfosäuren, Seleno- und Tellurosäuren sind den Sauerstoffsäuren analoge Verbindungen, in welchen an die Stelle von Sauerstoff Schwefel, Selen oder Tellur getreten ist; hierher gehören z. B. die Sulfosäuren des Arsens, Phosphors u. s. w. Diese Säuren schliessen sich der Zusammensetzung nach den wasserfreien Säuren an; die den Hydraten der letzteren entsprechenden Sulfo-, Seleno- oder Telluroverbindungen kennen wir für sich noch nicht.

Die Wasserstoffsäuren sind Verbindungen zunächst der Halogene oder Salzbilder mit Wasserstoff; sie zeigen in manchen Eigenschaften die grösste Aehnlichkeit mit Sauerstoffsäuren, sind im wasserfreien Zustande jedoch gasförmig, verbinden sich aber leicht mit Wasser. Sie verbinden sich mit Basen im wasserfreien Zustande unmittelbar (s. Haloidsalze unter Salze), ohne dass Hinzubringen von Wasser nö-

thig ist; bei dieser Verbindung scheidet sich Wasser aus, was hier aus dem Wasserstoff der Säure und dem Sauerstoff der Base gebildet ist.

Die Wasserstoffsäuren enthalten neben Wasserstoff theils nur ein Element, wie Chlor, Brom u. s. w., theils enthalten sie zusammengesetzte Radicale, wie Cyan, Rhodan, Ferrocyan, Nitroferrocyan, Mellan u. a. m.

An die Wasserstoffsäuren mit einfachem Radical schliessen sich ihrem ganzen Verhalten nach die analogen Verbindungen von Schwefel, Selen und Tellur an: Schwefelwasserstoff, Selenwasserstoff und Tellurwasserstoff. Berzelius zählt diese aber nicht zu den Wasserstoffsäuren, weil sie sich mit den Sulfureten der Alkalimetalle unmittelbar vereinigen und den Oxydhydraten analoge Verbindungen liefern. Dieser Grund scheint nicht geeignet die sonst analogen Verbindungen zu trennen, denn Chlorwasserstoff verbindet sich mit manchen Metallchloriden, freilich nicht mit denen der Alkali- oder Erdalkalimetalle, doch z. B. mit Eisenchlorid, Goldchlorid u. a.

Früher nahm man an, dass 1 Atom Säure, RO_n, sich allgemein mit 1 Atom Base, MO, verbinde; man fand dann aber, namentlich in Folge der genaueren durch die erzielten Resultate so überaus wichtigen Untersuchungen Graham's über die Phosphorsäurehydrate und ihre Salze, dass, wenn man die Zusammensetzung mancher Säuren in ganzen Zahlen angeben will, 1 Atom derselben 2 oder 3 Atome Base MO sättige. Man unterscheidet daher jetzt einbasische und mehrbasische Säuren, und zwar nach der Anzahl der Aequivalente von durch Basen, MO, ersetzbaren Wassers, welches in den Hydraten enthalten ist, unterscheidet man zwei- und dreibasiche Säuren; vier- und fünfbasische Säuren sind wenigstens nicht mit Sicherheit bekannt.

Bei solchen Säuren, deren Zusammensetzung sich nicht durch ganze Atomzahlen ausdrücken lässt, wenn man von der Quantität Säure ausgeht, welche sich mit 1 Atom MO verbindet, kann man darüber nicht zweifelhaft sein, dass man eine mehrbasische Säure hat; so ist das sogenannte basische (eigentlich neutrale) $_c$phosphorsaure Natron $= 3\,NaO \,.\, {}_cPO_5$, oder also $NaO \,.\, P_{1/3}\,O_{5/3}$; oder das neutrale (richtiger $^3/_2$saure) Salz $= 2\,NaO \,.\, HO \,.\, cPO_5$, oder also $NaO \,.\, P_{1/2}\,O_{5/2} + {}^1/_2\,HO$. Diese Bezeichnungen mit Bruchzahlen sind aber nicht zulässig, und man muss daher z. B. das trockene citronsaure Natron statt $NaO \,.\, C_4\,H_{5/3}\,O_{11/3}$ mit ganzen Zahlen $3\,NaO \,.\, C_{12}\,H_5\,O_{11}$ bezeichnen.

Bei Säuren, bei welchen die Elemente in der Säure auf 1 Atom Base, MO, sich noch durch ganze Zahlen ausdrücken lassen, kann man wenigstens von der Zusammensetzung allein aus nicht mit Sicherheit schliessen, ob eine Säure ein- oder mehrbasisch ist; so kann die Oxalsäure als $HO \,.\, C_2O_3$, oder als $2\,HO \,.\, C_4O_6$ ausgedrückt werden, die Weinsäure als $HO \,.\, C_4H_2O_5$ oder als $2\,HO \,.\, C_8H_4O_{10}$; die Zusammensetzung allein giebt uns hier keinen sicheren Anhaltspunkt. Man hat noch keine bestimmten allgemein anerkannten Merkmale, um mit Sicherheit einbasische und mehrbasische Säuren zu unterscheiden, man ist daher, weil absolut gültige Kennzeichen fehlen, bei manchen Säuren in dieser Beziehung zweifelhaft, wohin sie zu zählen, so ward die Schwefelsäure bis jetzt ganz allgemein als einbasisch bezeichnet: $HO \,.\, SO_3$; in neuester Zeit wird sie dagegen vielfach als zweibasisch angenommen und $2\,HO \,.\, S_2O_6$ bezeichnet.

Kolbe nimmt an, dass die Säuren so viele Atome Sauerstoff ausser-

halb des Radicals enthalten, als sie Atome einsäuriger Base aufnehmen zur Bildung von neutralem Salz; die einbasischen Säuren enthalten 1 Atom, die zweibasischen Säuren 2 Atome Sauerstoff ausserhalb des Radicals u. s. f.

Bei der Eintheilung der Säuren in ein- und mehrbasische lassen wir uns zum Theil durch die Gesammtheit der chemischen Eigenschaften leiten, oft auch durch die Aehnlichkeit mit anderen Säuren, bei den organischen Säuren namentlich durch das Verhalten der homologen Säuren. Gerhardt hat folgende Kennzeichen als im Allgemeinen gültig aufgestellt.

Einbasische Säuren, $HO.RO_n$, enthalten 1 Aeq. durch Basen ersetzbares Wasser. Das Hydratwasser lässt sich ihnen nur schwierig und auf Umwegen entziehen, die so entstandenen Anhydride haben, wenn sie flüchtig sind, auf 4 Vol. Dampf bezogen, nicht mehr die Formel RO_n, sondern $2\,RO_n$. Sie liefern nur eine Reihe von Salzen, neutrale $= MO\,.\,RO_n$; bilden nicht leicht weder saure Salze, noch Doppelsalze, doch können diese durch Vereinigung von einem Salz mit dem Säurehydrat oder mit einem anderen Salz allerdings entstehen. Sie bilden mit Aethyloxyd einen neutralen Aether, aber keine Aethersäure. Ebenso liefern sie nur ein neutrales Amid, aber keine Amidsäure, und das erstere geht beim Erhitzen unter Verlust von 2 Aeq. Wasser in das Nitril über.

Zweibasische Säuren, $2\,HO.RO_n$, enthalten 2 Aeq. basisches, durch Base ersetzbares Wasser; sie verlieren das Hydratwasser oft schon durch Erhitzen für sich, und bilden Anhydride von der Formel RO_n, also ohne Veränderung des Atomgewichts. Sie geben zwei Reihen Salze, neutrale, $2\,MO.RO_n$, und saure, $MO.HO.RO_n$. Sie bilden auch leicht Doppelsalze, namentlich mit gleichartigen Basen, z. B. Kali und Natron, Baryt und Kalk, von der allgemeinen Formel $MO.MeO.RO_n$. Mit Aethyloxyd bilden sie eine neutrale und eine saure Verbindung, die letztere, die Aethersäure, ist einbasisch und als Hydrat den sauren Salzen in der Zusammensetzung entsprechend. Aus dem neutralen Ammoniumoxydsalz der zweibasischen Säure, $2\,NH_4O.RO_n$, entsteht durch Ausscheidung von 4 Aeq. Wasser ein neutrales Amid; aus dem sauren Salz $NH_4O.HO.RO_n$, durch Austreten von 4 Aeq. Wasser ein sogenanntes Imid; es kann aus dem sauren Salz aber auch durch Austreten von 2 Aeq. Wasser eine einbasische Aminsäure entstehen. Dagegen liefern die zweibasischen Säuren in der Regel keine Nitrile.

Viele zweibasischen organischen Säuren werden durch trockene Destillation zersetzt, und geben dann häufig eine einbasische Brenzsäure.

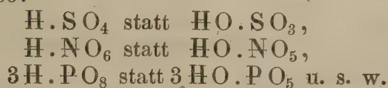
Dreibasische Säuren, $3\,HO.RO_n$, bilden drei Reihen von Salzen, neutrale $3\,MO.RO_n$ (bei mancher Säure zuweilen als basische bezeichnet), anderthalb-saure Salze, $2\,MO.HO.RO_n$ (bei manchen Säuren als neutrale bezeichnet), und dreifach-saure, $MO.2\,HO.RO_n$. Bei den anderthalb-sauren Salzen können zwei verschiedene, bei den neutralen Salzen zwei oder sogar drei verschiedene Basen nebeneinander sein, und so Doppel- und Tripelsalze bilden von der Formel $MO.MaO.HO.RO_n$ und $MO.MaO.MeO.RO_n$.

Das Anhydrid der dreibasischen Säuren lässt sich nicht direct aus dem Hydrate darstellen. Mit Aethyloxyd, AeO, bilden die Säuren auch

drei verschiedene Verbindungen, eine neutrale Verbindung, $3\,AeO\,.\,RO_n$, den neutralen Salzen in der Zusammensetzung entsprechend; eine einbasische Säure, den anderthalbfach-sauren Salzen entsprechend $HO\,.\,2\,AeO\,.\,RO_n$, und eine zweibasische Säure, $2\,HO\,.\,AeO\,.\,RO_n$, den dreifach-sauren Salzen analog. Aus den drei Ammoniumoxydsalzen der dreibasischen Säuren entstehen durch Austreten von Wasser drei neutrale Amide; aus dem anderthalb-sauren Ammoniaksalz entsteht durch Austreten von 4 Aeq. Wasser eine einbasische Amidsäure; aus dem dreifach-sauren Ammoniaksalz durch Abscheiden von 2 Aeq. Wasser eine zweibasische Aminsäure.

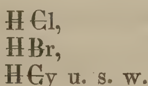
Bei der Zersetzung dreibasischer organischer Säuren durch Erhitzen entstehen oft zweibasische Brenzsäuren.

Es ist oben erwähnt, dass alle Säuren Wasserstoff enthalten, sowohl die sogenannten Wasserstoffsäuren, wie die Hydrate der Sauerstoffsäuren; nach der Ansicht von Berzelius wird wie angeführt angenommen, dass die letzteren eine Verbindung von fertig gebildetem Wasser mit der wasserfreien Säure, die ersteren eine Verbindung von Wasserstoff mit einem Radicale sind. Beide Arten Säuren werden hinsichtlich der Zusammensetzung für sich wie in ihren Verbindungen gleichartig, wenn man die Hydrate der Sauerstoffsäuren auch als Wasserstoffverbindungen von Radicalen betrachtete, welche aus den sogenannten wasserstofffreien Säuren und dem Sauerstoff des Hydratwassers bestehen, also:



$$H\,.\,SO_4 \text{ statt } HO\,.\,SO_3,$$
$$H\,.\,NO_6 \text{ statt } HO\,.\,NO_5,$$
$$3\,H\,.\,PO_8 \text{ statt } 3\,HO\,.\,PO_5 \text{ u. s. w.}$$

Sie schliessen sich hiernach, als gleichartig zusammengesetzt, den Wasserstoffsäuren an:



$$H\,Cl,$$
$$H\,Br,$$
$$H\,Cy \text{ u. s. w.}$$

Diese Ansicht, die zuerst von Dulong deutlich ausgesprochen wurde, ist später namentlich von Liebig für die verschiedenen Phosphorsäuren wie für die organischen Säuren als besser mit den Thatsachen zusammenpassend erklärt worden. Man kann dann mit Liebig ganz allgemein sagen, die Säuren seien Wasserstoffverbindungen, in welchen der ausserhalb des Radicals stehende Wasserstoff vertreten werden kann durch Metalle oder durch zusammengesetze organische Radicale.

Gerhardt hat später zum Theil mit Laurent diese Ansicht für die Säuren und die Salze modificirt und weiter ausgeführt (s. oben), und eine eigenthümliche Bezeichnungsweise eingeführt, indem er die Haloidsäuren auf den Typus H, und zwar $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$ Wasserstoff bezieht, also $\left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}$ ist Chlorwasserstoff u. s. w. Die Sauerstoffsäuren bezieht er dagegen auf den Typus Wasser, und zwar je nachdem sie ein-, zwei- oder dreibasisch sind, auf $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$, $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ oder $\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$. Diese Säuren entsprechen darnach dem Typus Wasser, in welchem die Hälfte des Wasserstoffs, also H, H_2 oder H_3 durch ein ein-, zwei- oder dreibasisches Säureradical vertreten ist; indem dann der übrige Wasserstoff ganz oder

theilweise durch die äquivalente Menge von Metall oder von einem elektropositiven Radical ersetzt wird, entstehen die Salze dieser Säuren.

So sind die einbasischen Sauerstoffsäuren nach dem Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O_2$ zusammengesetzt; bezeichnen wir mit R′ ein einbasisches Säureradical (welches bei den anorganischen Säuren aus einem positiven Element + Sauerstoff besteht, bei den organischen Säuren Kohlenstoff neben Wasserstoff oder Sauerstoff, zuweilen neben beiden, oder neben anderen Elementen enthält), so ist die Formel allgemein auszudrücken durch $\left.\begin{matrix}R'\\H\end{matrix}\right\} O_2$; ihre Salze sind dann $\left.\begin{matrix}R'\\M\end{matrix}\right\} O_2$; die wasserfreien Säuren aber $\left.\begin{matrix}R'\\R'\end{matrix}\right\} O_2$. Der Aether der Säure ist allgemein $\left.\begin{matrix}R'\\A\end{matrix}\right\} O_2$, wo A ein Alkoholradical bezeichnet. Das Ammoniumoxydsalz ist $\left.\begin{matrix}R'\\NH_4\end{matrix}\right\} O_2$. Daraus entsteht durch Entziehung von 2 Aeq. Wasser das Amid $\left.\begin{matrix}R'\\H_2\end{matrix}\right\} N$, und aus diesem durch Abscheidung von zwei weiteren Aequivalenten Wasser das Nitril $= (R' - 2O)N$.

Das Salpetersäurehydrat ist z. B. $\left.\begin{matrix}NO_4\\H\end{matrix}\right\} O_2$; durch Ersetzung von H durch Kalium $= \left.\begin{matrix}NO_4\\K\end{matrix}\right\} O_2$ entsteht das salpetersaure Kalium, oder durch Ba $= \left.\begin{matrix}NO_4\\Ba\end{matrix}\right\} O_2$ das salpetersaure Barium u. s. w. Das Salpetersäureanhydrid ist $\left.\begin{matrix}NO_4\\NO_4\end{matrix}\right\} O_2$; das salpetersaure Aethyl $\left.\begin{matrix}NO_4\\C_4H_5\end{matrix}\right\} O_2$.

Aus dem benzoësauren Ammoniumoxyd, $\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\NH_4\end{matrix}\right\} O_2$, wird zuerst Benzamid, $\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\H_2\end{matrix}\right\} N$, und aus diesem Benzonitril, $C_{14}H_5 . N$.

Die zweibasischen Säuren entsprechen dem Typus $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\} O_4$; sie haben die allgemeine Formel $\left.\begin{matrix}R''\\H_2\end{matrix}\right\} O_4$; ihre Salze sind neutral $\left.\begin{matrix}R''\\M_2\end{matrix}\right\} O_4$, oder sauer $\left.\begin{matrix}R''\\M.H\end{matrix}\right\} O_4$. Das Säureanhydrid ist $R'' . O_2$; sie bilden neutrale Aether $\left.\begin{matrix}R''\\A_2\end{matrix}\right\} O_4$ und einbasische Aethersäuren $\left.\begin{matrix}R''\\A.H\end{matrix}\right\} O_4$.

Das neutrale Ammoniumoxydsalz ist $\left.\begin{matrix}R''\\(NH_4)_2\end{matrix}\right\} O_4$; durch Entziehung von 4 Aeq. Wasser entsteht das neutrale Amid $\left.\begin{matrix}R''\\H_4\end{matrix}\right\} N_2$. Aus dem sauren Ammoniumoxydsalz $\left.\begin{matrix}R''\\NH_4 . H\end{matrix}\right\} O_4$ entsteht durch Austreten von 4 Aeq. Wasser das neutrale Imid $\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\} N$, oder durch Austreten von 2 Aeq. Wasser die einbasische Aminsäure $\left.\begin{matrix}NH_2 . R''\\H\end{matrix}\right\} O_2$.

Nehmen wir, nach Gerhardt, die Schwefelsäure als zweibasisch, so ist das Hydrat $\left.\begin{matrix}S_2O_4\\H_2\end{matrix}\right\} O_4$; das neutrale schwefelsaure Kaliumsalz

$\left.\begin{matrix}S_2O_4\\2K\end{matrix}\right\}O_4$; das saure Salz $\left.\begin{matrix}S_2O_4\\K.H\end{matrix}\right\}O_4$; das Schwefelsäureanhydrid $S_2O_4.O_2$; das neutrale schwefelsaure Aethyloxyd $\left.\begin{matrix}S_2O_4\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}O_4$; die Aetherschwefelsäure $\left.\begin{matrix}S_2O_4\\C_4H_5.H\end{matrix}\right\}O_4$.

Das Oxalsäurehydrat (das zweibasische Radical R″ der Säure $= C_4O_4$) ist $\left.\begin{matrix}C_4O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$; das neutrale oxalsaure Ammoniumoxyd $\left.\begin{matrix}C_4O_4\\(NH_4)_2\end{matrix}\right\}O_4$; das Oxamid ist $\left.\begin{matrix}C_4O_4\\H_4\end{matrix}\right\}N_2$; das saure oxalsaure Ammoniumoxyd ist $\left.\begin{matrix}C_4O_4\\NH_4.H\end{matrix}\right\}O_4$, das Oximid (nicht bekannt) müsste sein $= \left.\begin{matrix}C_4O_4\\H\end{matrix}\right\}N$; die Oxaminsäure ist $\left.\begin{matrix}NH_2.C_4O_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$.

Die dreibasischen Säuren entsprechen dem Typus $\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$; sie enthalten ein Radical R‴, welches an die Stelle von 3 Aeq. H tritt; das Hydrat ist daher $\left.\begin{matrix}R'''\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$; sie bilden neutrale Salze $\left.\begin{matrix}R'''\\M_3\end{matrix}\right\}O_6$, anderthalb-saure Salze $\left.\begin{matrix}R'''\\M_2.H\end{matrix}\right\}O_6$ und dreifach-saure Salze $\left.\begin{matrix}R'''\\M.H_2\end{matrix}\right\}O_6$. Das Anhydrid ist $\left.\begin{matrix}R'''\\R'''\end{matrix}\right\}O_6$. Sie bilden einen neutralen Aether $\left.\begin{matrix}R'''\\A_3\end{matrix}\right\}O_6$, eine einbasische Aethersäure $\left.\begin{matrix}R'''\\A_2.H\end{matrix}\right\}O_6$ und eine zweibasische Aethersäure $\left.\begin{matrix}R'''\\A.H_2\end{matrix}\right\}O_6$.

Aus dem neutralen Ammoniumoxydsalz $\left.\begin{matrix}R'''\\(NH_4)_3\end{matrix}\right\}O_6$ entsteht durch Austreten von 6 Aeq. Wasser ein primäres Triamid $\left.\begin{matrix}R'''\\H_6\end{matrix}\right\}N_3$; aus dem anderthalb-sauren Salze $\left.\begin{matrix}R'''\\(NH_4)_2.H\end{matrix}\right\}O_6$ bildet sich durch Abscheiden von 6 Aeq. Wasser ein Biamid $\left.\begin{matrix}R'''\\H_3\end{matrix}\right\}N_2$, und aus dem dreifach-sauren Salz $\left.\begin{matrix}R'''\\NH_4.H_2\end{matrix}\right\}O_6$ ebenso ein tertiäres Monamid R‴N.

Aus dem anderthalb-sauren Ammoniumoxydsalz entsteht durch Eliminiren von 2 Aeq. Wasser eine zweibasische Aminsäure $\left.\begin{matrix}N_2H_5R'''\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$; aus dem dreifach-sauren Salz durch Austreten von 4 Aeq. Wasser die einbasische Aminsäure $\left.\begin{matrix}NHR'''\\H\end{matrix}\right\}O_2$.

Das gewöhnliche Phosphorsäurehydrat (Radical $R''' = PO_2$) ist $= \left.\begin{matrix}PO_2\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$; das neutrale Natriumsalz $= \left.\begin{matrix}PO_2\\Na_3\end{matrix}\right\}O_6$; das anderthalb-saure Salz $= \left.\begin{matrix}PO_2\\Na_2.H\end{matrix}\right\}O_6$; das dreifach-saure Salz $= \left.\begin{matrix}PO_2\\Na.H_2\end{matrix}\right\}O_6$; die wasserfreie Phosphorsäure $= \left.\begin{matrix}PO_2\\PO_2\end{matrix}\right\}O_6$.

Das neutrale phosphorsaure Aethyloxyd ist $= \left.\begin{matrix} PO_2 \\ (C_4H_5)_3 \end{matrix}\right\} O_6$; die einbasische Aethersäure $= \left.\begin{matrix} PO_2 \\ (C_4H_5)_2 . H \end{matrix}\right\} O_6$; die zweifach-basische $= \left.\begin{matrix} PO_2 \\ (C_4H_5) . H_2 \end{matrix}\right\} O_6$.

Die Citronsäure ($R''' = C_{12}H_5O_8$) giebt das Ammoniumoxydsalz $\left.\begin{matrix} C_{12}H_5O_8 \\ (NH_4)_3 \end{matrix}\right\} O_6$; das Triamid der Citronsäure ist $\left.\begin{matrix} C_{12}H_5O_8 \\ H_6 \end{matrix}\right\} N_3$. Die nicht bekannten Amide, das Diamid und das Monamid, würden sein $\left.\begin{matrix} C_{12}H_5O_8 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_2$ und $C_{12}H_5O_8 . N$.

Aus den sauren Ammoniumoxydsalzen würden die zweibasische Aminsäure $\left.\begin{matrix} N_2H_5 . C_{12}H_5O_8 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$, und die einbasische Aminsäure $\left.\begin{matrix} NH . C_{12}H_5O_8 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$ entstehen können.

Von diesen nach dem Typus $H_n O_n$ (wo $n = 2$ oder 4 oder 6) zusammengesetzten Säuren unterscheiden sich dann die Haloïdsäuren nach dem Typus $H . H$ oder $\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}$. Diese Verbindungen sind $= \left.\begin{matrix} R' \\ H \end{matrix}\right\}$. So ist die Chlorwasserstoffsäure $\left.\begin{matrix} Cl \\ H \end{matrix}\right\}$, die Cyanwasserstoffsäure $\left.\begin{matrix} Cy \\ H \end{matrix}\right\}$ u. s. w., die Haloïdsalze sind $\left.\begin{matrix} R \\ M \end{matrix}\right\}$, das Chlorkalium $\left.\begin{matrix} Cl \\ K \end{matrix}\right\}$.

An diese Verbindungen schliessen sich von den organischen Stoffen die Aldehyde als $\left.\begin{matrix} A \\ H \end{matrix}\right\}$ an, wo A ein Alkoholradical ist, und die Acetone $\left.\begin{matrix} A \\ Ae \end{matrix}\right\}$, wo A und Ae zwei verschiedene Alkoholradicale sind. So ist $\left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ H \end{matrix}\right\}$ der Aldehyd oder Acetoxylaldehyd; $\left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\}$ das Aceton der Essigsäure oder Acetoxylmethyl.

Anorganische Säuren.

Die anorganischen Säuren sind nach vorstehenden Erörterungen entweder als Hydrate oder als Wasserstoffverbindungen zu bezeichnen.

I. Einbasische Säuren.

1) Säuren, welche im wasserfreien Zustande = RO sind:

Unterchlorige Säure . . . $HO . ClO$ oder $H . ClO_2 = \left.\begin{matrix} Cl \\ H \end{matrix}\right\} O_2$,

Unterphosph. Säure $HO . (PO . 2\,HO) = H . PH_2O_4 = \left.\begin{matrix} PH_2O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$.

2) Säuren, deren Formel im wasserfreien Zustande = RO_2, sind:

Kohlensäure . . . . $HO . CO_2 = H . CO_3 = \left.\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\} O_2$,

Unterschweflige Säure . . $HO . S_2O_2 = H . S_2O_3 = \left.\begin{matrix} S_2O \\ H \end{matrix}\right\} O_2$,

Schweflige Säure . . . . . . $HO . SO_2 = H . SO_3 = \left.\begin{matrix} SO \\ H \end{matrix}\right\} O_2$,

Selenige Säure . . . . $HO.SeO_2 = H.SeO_3 = \left.\begin{array}{r}SeO\\H\end{array}\right\} O_2$,

Tellurige Säure . . . . . . $HO.TeO_2 = H.TeO_3 = \left.\begin{array}{r}TeO\\H\end{array}\right\} O_2$,

Titansäure . . . . $HO.TiO_2 = H.TiO_3 = \left.\begin{array}{r}TiO\\H\end{array}\right\} O_2$,

Zinnsäure . . . . $HO.SnO_2 = H.SnO_3 = \left.\begin{array}{r}SnO\\H\end{array}\right\} O_2$,

Vanadige Säure . . . . . . $HO.VaO_2 = H.VaO_3 = \left.\begin{array}{r}VaO\\H\end{array}\right\} O_2$,

Tantalsäure . . . . $HO.TaO_2 = H.TaO_3 = \left.\begin{array}{r}TaO\\H\end{array}\right\} O_2$,

Niobsäure . . . . $HO.NbO_2 = H.NbO_3 = \left.\begin{array}{r}NbO\\H\end{array}\right\} O_2$.

An diese Säuren schliessen sich als schwache Metallsäuren einige Metalloxyde an, wie Bleihyperoxyd (PbO_2) und Platinoxyd (PtO_2), die nur in Verbindung mit stärkeren basischen Metalloxyden (Metallen) bekannt sind, nicht als Hydrate in Verbindung mit Wasser (Wasserstoff).

3) Säuren im wasserfreien Zustande $= RO_3$:

Schwefelsäure . . . . $HO.S\,O_3 = H.S\,O_4 = \left.\begin{array}{r}SO_2\\H\end{array}\right\} O_2$,

Selensäure . . . . $HO.SeO_3 = H.SeO_4 = \left.\begin{array}{r}SeO_2\\H\end{array}\right\} O_2$,

Tellursäure . . . . $HO.TeO_3 = H.TeO_4 = \left.\begin{array}{r}TeO_2\\H\end{array}\right\} O_2$,

Chromsäure . . . . $HO.CrO_3 = H.CrO_4 = \left.\begin{array}{r}CrO_2\\H\end{array}\right\} O_2$,

Mangansäure . . . . $HO.MnO_3 = H.MnO_4 = \left.\begin{array}{r}MnO_2\\H\end{array}\right\} O_2$,

Eisensäure . . . . $HO.FeO_3 = H.FeO_4 = \left.\begin{array}{r}FeO_2\\H\end{array}\right\} O_2$,

Borsäure . . . . $HO.B\,O_3 = H.B\,O_4 = \left.\begin{array}{r}BO_2\\H\end{array}\right\} O_2$,

Kieselsäure . . . . $HO.SiO_3 = H.SiO_4 = \left.\begin{array}{r}SiO_2\\H\end{array}\right\} O_2$,

Salpetrige Säure . . . . . $HO.N\,O_3 = H.N\,O_4 = \left.\begin{array}{r}NO_2\\H\end{array}\right\} O_2$,

Chlorige Säure . . . . $HO.ClO_3 = H.ClO_4 = \left.\begin{array}{r}ClO_2\\H\end{array}\right\} O_2$,

Arsenige Säure . . . . . . $HO.AsO_3 = H.AsO_4 = \left.\begin{array}{r}AsO_2\\H\end{array}\right\} O_2$,

Molybdänsäure . . . . $HO.MoO_3 = H.MoO_4 = \left.\begin{array}{r}MoO_2\\H\end{array}\right\} O_2$,

Vanadinsäure . . . . $HO.VaO_3 = H.VaO_4 = \left.\begin{array}{r}VaO_2\\H\end{array}\right\} O_2$,

Wolframsäure . . . . $HO.WoO_3 = H.WoO_4 = \left.\begin{array}{r}WoO_2\\H\end{array}\right\} O_2$,

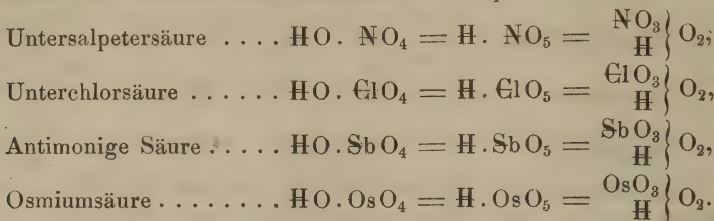
Osmige Säure . . . . $HO.OsO_3 = H.OsO_4 = \left.\begin{array}{r}OsO_2\\H\end{array}\right\} O_2$,

Ruthensäure . . . . $HO.RuO_3 = H.RuO_4 = \left.\begin{array}{r}RuO_2\\H\end{array}\right\} O_2$.

Hierher kann man noch Wismuthoxyd (Bi_2O_3), Antimonoxyd (SbO_3), Goldoxyd (AuO_3) u. a. zählen.

Das Atomgewicht der Kieselsäure wird bei den Formeln der Mineralien oft als $HO.SiO$ genommen; L. Gmelin nimmt es zu $HO.SiO_2$; in neuester Zeit hat man vorgeschlagen die Säure als zweibasisch zu nehmen $= 2HO.Si_2O_4$.

4) **Säuren im wasserfreien Zustande $= RO_4$:**



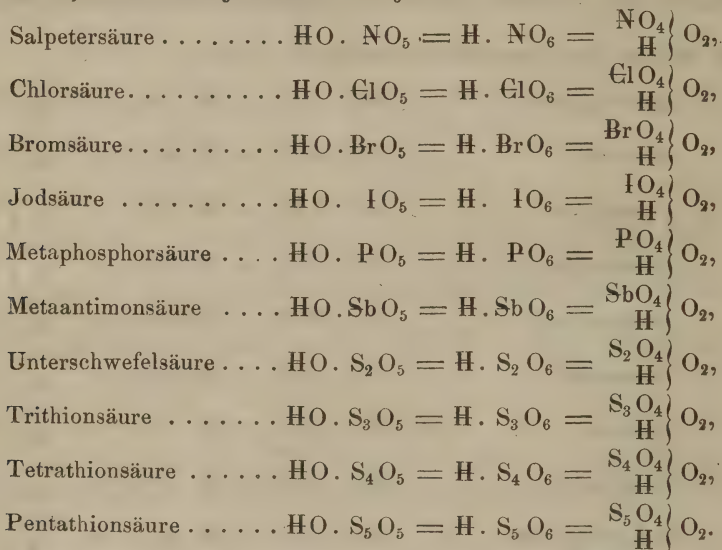
Untersalpetersäure .... $HO.NO_4 = H.NO_5 = \left.\begin{matrix}NO_3\\H\end{matrix}\right\} O_2$;

Unterchlorsäure ...... $HO.ClO_4 = H.ClO_5 = \left.\begin{matrix}ClO_3\\H\end{matrix}\right\} O_2$,

Antimonige Säure ..... $HO.SbO_4 = H.SbO_5 = \left.\begin{matrix}SbO_3\\H\end{matrix}\right\} O_2$,

Osmiumsäure .... $HO.OsO_4 = H.OsO_5 = \left.\begin{matrix}OsO_3\\H\end{matrix}\right\} O_2$.

5) **Säuren, deren Anhydride $= RO_5$ sind:**



Salpetersäure .... $HO.NO_5 = H.NO_6 = \left.\begin{matrix}NO_4\\H\end{matrix}\right\} O_2$,

Chlorsäure .... $HO.ClO_5 = H.ClO_6 = \left.\begin{matrix}ClO_4\\H\end{matrix}\right\} O_2$,

Bromsäure .... $HO.BrO_5 = H.BrO_6 = \left.\begin{matrix}BrO_4\\H\end{matrix}\right\} O_2$,

Jodsäure .... $HO.IO_5 = H.IO_6 = \left.\begin{matrix}IO_4\\H\end{matrix}\right\} O_2$,

Metaphosphorsäure .... $HO.PO_5 = H.PO_6 = \left.\begin{matrix}PO_4\\H\end{matrix}\right\} O_2$,

Metaantimonsäure .... $HO.SbO_5 = H.SbO_6 = \left.\begin{matrix}SbO_4\\H\end{matrix}\right\} O_2$,

Unterschwefelsäure .... $HO.S_2O_5 = H.S_2O_6 = \left.\begin{matrix}S_2O_4\\H\end{matrix}\right\} O_2$,

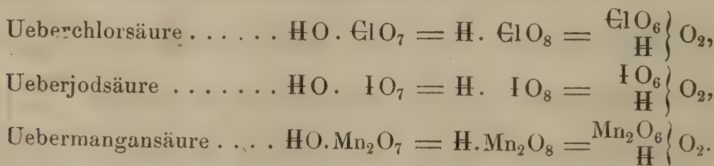
Trithionsäure .... $HO.S_3O_5 = H.S_3O_6 = \left.\begin{matrix}S_3O_4\\H\end{matrix}\right\} O_2$,

Tetrathionsäure ...... $HO.S_4O_5 = H.S_4O_6 = \left.\begin{matrix}S_4O_4\\H\end{matrix}\right\} O_2$,

Pentathionsäure ...... $HO.S_5O_5 = H.S_5O_6 = \left.\begin{matrix}S_5O_4\\H\end{matrix}\right\} O_2$.

Vielleicht giebt es noch eine hierher gehörende Wismuthsäure und Goldsäure.

6) **Säuren im wasserfreien Zustande $= RO_7$:**



Ueberchlorsäure ...... $HO.ClO_7 = H.ClO_8 = \left.\begin{matrix}ClO_6\\H\end{matrix}\right\} O_2$,

Ueberjodsäure .... $HO.IO_7 = H.IO_8 = \left.\begin{matrix}IO_6\\H\end{matrix}\right\} O_2$,

Uebermangansäure .... $HO.Mn_2O_7 = H.Mn_2O_8 = \left.\begin{matrix}Mn_2O_6\\H\end{matrix}\right\} O_2$.

An die einbasischen Säuren schliessen sich die Halogensäuren.

Chlorwasserstoff HCl, Bromwasserstoff HBr, Jodwasserstoff HI, Fluorwasserstoff HF.

Schwefelwasserstoff HS, Selenwasserstoff HSe, Tellurwasserstoff HTe,

II. Zweibasische Säuren.

Pyrophosphorsäure $2\,HO.PO_5 = 2\,H.PO_7 = \left.\begin{matrix}PO_3\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$,

Antimonsäure $2\,HO.SbO_5 = 2\,H.SbO_7 = \left.\begin{matrix}SbO_3\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$,

Phosphorige Säure $2\,HO.PO_3HO = 2\,HO.PHO_4 = 2H.PHO_6 = \left.\begin{matrix}PHO_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$.

Hierher gehören nach der neueren Annahme noch:

Kohlensäure . . . . $2\,HO.C_2O_4 = H_2.C_2O_6 = \left.\begin{matrix}C_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$,

Schwefelsäure . . . . . . $2\,HO.S_2O_6 = H_2.S_2O_8 = \left.\begin{matrix}S_2O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$.

Vielleicht auch die

Arsenige Säure . . . . $2\,HO.AsO_3 = H_2.AsO_5 = \left.\begin{matrix}AsO\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$.

An diese schliessen sich als zweibasisch an das Arsensulfid oder die sulfarsenige Säure (AsS_3), und das Arsenpersulfid oder Sulfarsensäure (AsS_5); und wohl auch die Sulfokohlensäure (C_2S_4).

III. Dreibasische Säuren.

Phosphorsäure, $3\,HO.PO_5 = 3\,H.PO_8$ oder $\left.\begin{matrix}PO_2\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$,

Arsensäure . . $3\,HO.AsO_5 = 3\,H.AsO_8 = \left.\begin{matrix}AsO_2\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$

An diese Säuren reiht sich das dreibasische Antimonpersulfid oder Sulfantimonsäure (SbS_5) an.

Organische Säuren.

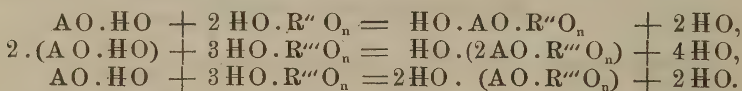
Die neueren Untersuchungen der organischen Säuren, welche namentlich zuerst durch die Arbeiten von Berzelius, von Liebig und Wöhler, später von Laurent und Gerhardt genauer erkannt wurden, lassen keinen Zweifel, dass sie in ihrem Verhalten ganz den anorganischen Säuren anzureihen sind. Und zwar haben wir theils solche, welche sich den Sauerstoffsäuren, andere die sich den Wasserstoffsäuren anreihen. Die Zahl der letzteren ist verhältnissmässig klein, sie stehen zum Theil in ihrem ganzen Verhalten den analogen anorganischen Verbindungen so nahe, dass sie oft unmittelbar neben diese gestellt werden. Es sind namentlich:

Cyanwasserstoff . . . . . $H.Cy$,
Rhodanwasserstoff . . . $H.CyS_2$,
Ferrocyanwasserstoff . . $H_2.Cy_3Fe$,
Ferridcyanwasserstoff . $H_3.Cy_6Fe_2$,

Kobaltidcyanwasserstoff . $H_3 . Cy_6 Co_2$,
Mellonwasserstoff . . . . . $H_3 . C_{18} N_{13}$.
Chromidcyanwasserstoff . $H_3 . Cy_6 Cr_2$,
Platincyanwasserstoff . . . $H . Cy_2 Pt$,
Schwefelmellonwasserstoff $H . C_6 H_3 N_4 S_4$.

Die den Sauerstoffsäuren sich anreihenden organischen Verbindungen kommen theils fertig gebildet im Pflanzen- und Thierreich vor, theils werden sie künstlich dargestellt durch Umwandlung organischer sowohl saurer wie nicht saurer Substanzen. Zu der letzteren Classe von Säuren gehören namentlich die gepaarten Säuren (*Acides conjugués*). Was unter gepaart oder copulirt zu verstehen sei, ist früher (s. gepaarte Verbindungen Bd. III, S. 439) auseinandergesetzt worden. Der Ausdruck „gepaarte Säuren" wird verschieden ausgedehnt. Berzelius nimmt den Ausdruck für solche Verbindungen von Säuren mit zusammengesetzen Radicalen oder deren Oxyden, Chloriden u. s. w. (dem Paarling), in welchen die Säure noch sauer ist, daher sich ohne Abscheidung des Paarlings mit Basen verbindet. In diesen gepaarten Säuren hat die Säure ganz andere Eigenschaften als im nicht gepaarten Zustande, und zeigt andere Reactionen, so dass sie nicht auf dem gewöhnlichen Wege nachgewiesen werden kann. In diesem weiteren Sinne genommen, unterscheiden wir folgende Arten gepaarter Säuren:

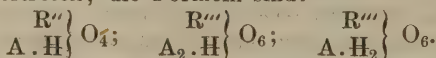
1) Die Aethersäuren, Säuren, welche durch Zusammentreten von Alkohol und den betreffenden ungepaarten Säuren und unter Abscheidung von 2 HO oder 4 HO entstehen; man hat im ersten Falle einbasische Aethersäuren, und im zweiten Falle zweibasische; ihre Bildung geben die folgenden Gleichungen an, wo A ein Alkoholradical, R ein Säureradical bezeichnet:



$$AO.HO + 2\,HO.R''O_n = HO.AO.R''O_n + 2\,HO,$$
$$2.(AO.HO) + 3\,HO.R'''O_n = HO.(2AO.R'''O_n) + 4\,HO,$$
$$AO.HO + 3\,HO.R'''O_n = 2\,HO.(AO.R'''O_n) + 2\,HO.$$

Es treten hier also bei der Verbindung des Säurehydrats mit dem Alkohol für 1 Aeq. in die Aethersäure eintretendes Aethyloxyd je 2 Aeq. Wasser aus.

Nach der Gerhardt'schen Bezeichnungsweise sind die Aethersäure-Verbindungen nach dem Typus $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\} O_4$ oder $\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\} O_6$ zusammengesetzt, und es ist die Hälfte des Wasserstoffs durch ein zwei- oder dreibasisches Säureradical, ein Theil des übrigen Wasserstoffs durch ein Alkoholradical vertreten; die Formeln sind:



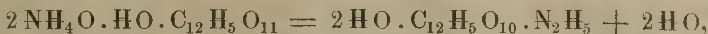
$$\left.\begin{matrix}R''\\A.H\end{matrix}\right\} O_4; \quad \left.\begin{matrix}R'''\\A_2.H\end{matrix}\right\} O_6; \quad \left.\begin{matrix}R'''\\A.H_2\end{matrix}\right\} O_6.$$

Durch Ersetzung von H oder H_2 durch Metall entstehen die betreffenden Salze.

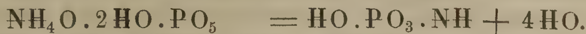
2) Die Amidsäuren oder Aminsäuren (s. d. Art. 2te Aufl. Bd. I, S. 709) sind gepaarte Säuren, welche aus den sauren Ammoniumoxydsalzen zwei- und dreibasischer Säuren durch Austreten von Wasser entstehen; die sauren Salze zweibasischer, und die anderthalbsauren Salze dreibasischer Säuren gehen unter Verlust von 2 Aeq. HO, die dreifachsauren Salze dreibasischer Säuren mit Abgabe von 4 Aeq. Wasser in Aminsäuren über:



$$\underbrace{NH_4O.HO.C_4O_6}_{\text{Saures oxalsaures Ammoniumoxyd}} = \underbrace{HO.C_4O_5.NH_2}_{\text{Oxaminsäure}} + 2HO,$$

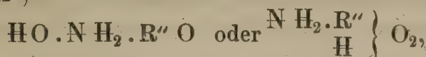


$$\underbrace{2NH_4O.HO.C_{12}H_5O_{11}}_{\text{Anderthalbcitrons. Ammoniumoxyd}} = \underbrace{2HO.C_{12}H_5O_{10}.N_2H_5}_{\text{Citronaminsäure}} + 2HO,$$

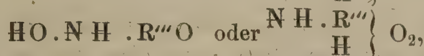


$$\underbrace{NH_4O.2HO.PO_5}_{\text{Dreifach-phosphorsaures Amm.}} = \underbrace{HO.PO_3.NH}_{\text{Phosphaminssäure}} + 4HO.$$

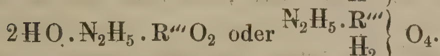
Nach Gerhardt entsprechen die Aminsäuren dem Typus Ammoniumoxyd $\left.\begin{matrix}NH_4\\H\end{matrix}\right\} O_2$; ihre allgemeinen Formeln sind dann:



$$HO.NH_2.R''O \text{ oder } \left.\begin{matrix}NH_2.R''\\H\end{matrix}\right\} O_2,$$



$$HO.NH\ .R'''O \text{ oder } \left.\begin{matrix}NH\ .R'''\\H\end{matrix}\right\} O_2,$$



$$2HO.N_2H_5.R'''O_2 \text{ oder } \left.\begin{matrix}N_2H_5.R'''\\H_2\end{matrix}\right\} O_4.$$

3) Als gepaarte Säuren im engeren Sinne bezeichnet man aber hauptsächlich die Doppelverbindungen, welche verschiedene Säuren bilden, indem sie sich mit einander oder mit einem dritten Körper unter Abscheidung von Wasser vereinigen. Diese gepaarten Säuren sind in ihren Eigenschaften verschieden von den sie zusammensetzenden Bestandtheilen, und sie verhalten sich den Basen gegenüber als eine Säure, nicht als ein Gemenge verschiedener Körper.

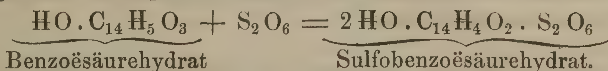
a) Hauptsächlich bildet die Schwefelsäure solche gepaarte Verbindungen theils mit Säuren, wie Benzoësäure, Essigsäure u. a., aber auch mit indifferenten Stoffen, sowohl mit Sauerstoff haltenden wie Zucker, Glycerin u. a., als auch mit sauerstofffreien z. B. Kohlenwasserstoffen.

Diese Doppelverbindungen, als Sulfosäuren oder Doppelschwefelsäuren bezeichnet, z. B. Sulfobenzoësäure oder Benzoëschwefelsäure, entstehen durch Einwirkung, zuweilen von wasserfreier Säure, zuweilen von Säurehydrat auf die organischen Körper; nur im letzteren Falle scheidet sich Wasser ab:



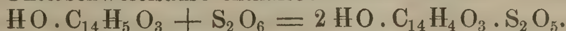
$$HO.RO_n + S_2O_6 = 2HO.(RO_nS_2O_6).$$

Die Ansichten über die Zusammensetzung und Constitution dieser Säuren sind sehr verschieden; man nimmt an, dass Wasser sich erst aus den Elementen des organischen Körpers bilde, und als Hydratwasser auftrete, welches sich mit der Schwefelsäure und dem veränderten organischen Körper verbindet:



$$\underbrace{HO.C_{14}H_5O_3}_{\text{Benzoësäurehydrat}} + S_2O_6 = \underbrace{2HO.C_{14}H_4O_2.S_2O_6}_{\text{Sulfobenzoësäurehydrat.}}$$

Oder dass das Wasser aus dem Wasserstoff des organischen Körpers und dem Sauerstoff der Schwefelsäure gebildet sei, daher die Doppelverbindung Unterschwefelsäure enthalte:



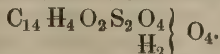
$$HO.C_{14}H_5O_3 + S_2O_6 = 2HO.C_{14}H_4O_3.S_2O_5.$$

Oder dass die Elementengruppe S_2O_4 an die Stelle von 1 Aeq. Wasserstoff des organischen Körpers trete:



$$HO.C_{14}H_5O_3 + S_2O_6 = 2HO.C_{14}(H_4.S_2O_4)O_4.$$

Nach der Gerhardt'schen Schreibweise ist die Verbindung:



$$\left.\begin{matrix}C_{14}H_4O_2S_2O_4\\H_2\end{matrix}\right\} O_4.$$

In ihren Eigenschaften sind diese gepaarten Säuren wesentlich verschieden von den primären Bestandtheilen; so sind die Sulfosäuren meistens oft schwierig krystallisirbar und sehr leicht löslich in Wasser, selbst die Baryt-, Kalk- und Bleisalze sind meistens leicht löslich, wodurch die gepaarte Sulfosäure sich leicht von beigemengter freier Schwefelsäure trennen lässt. Die gepaarten Sulfosäuren sind nicht ohne Zersetzung flüchtig, sie entwickeln beim Erhitzen neben anderen flüchtigen Producten schweflige Säure. Sie sind in ihren Eigenschaften den Schwefelweinsäuren sehr ähnlich, nur lässt sich in diesen die Schwefelsäure leicht gegen andere Säuren austauschen (z. B. bei der Darstellung von zusammengesetzten Aetherarten), was bei den Sulfosäuren, welche organische Säuren, Kohlenwasserstoff u. dergl. enthalten, nicht der Fall ist.

Hinsichtlich der Basicität der Sulfosäuren hat sich ergeben, was sich von vornherein annehmen liess, dass diese zu der der Bestandtheile in einer gewissen Beziehung steht, und zwar ergiebt die Erfahrung, dass die Basicität der neuen Verbindung immer kleiner ist als die der Bestandtheile; organische Säuren verändern, indem sie mit Schwefelsäure eine gepaarte Säure bilden, oft ihre Basicität.

Gerhardt gab zur Berechnung der Basicität einer gepaarten Verbindung die Formel:

$$B = (b + b') - 1 \quad (1),$$

wo B die Basicität der gepaarten Säure, b die Basicität der Säure (Schwefelsäure u. s. w.) und b′ die Basicität des mit der Säure verbundenen Körpers ist; b′ ist, wenn der Paarling keine Säure ist, immer = 0; B kann daher nicht negativ werden. Diese Formel zeigte sich für viele, aber nicht für alle Fälle richtig; Strecker gab die andere Formel:

$$B = (b + b') - \frac{n}{2} \quad (2),$$

wo n die Anzahl der bei Bildung der gepaarten Säure unter Anwendung von Schwefelsäurehydrat austretenden Aequivalente von Wasser, HO, ist; meistens ist n hier = 2, wo die Formeln (2) und (1) dann übereinkommen. Namentlich bei Ausdehnung des Begriffs von Paarung passt auch diese Formel nicht immer, und Gerhardt gab daher zuletzt die Formel:

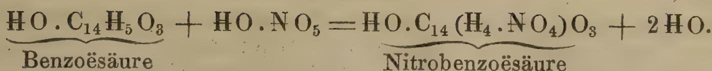
$$B = b + b' - (n - 1) \quad (3),$$

wo n die Summe der Moleküle oder der Componenten bezeichnet [1]), welche hier in Reaction treten.

b) An die Sulfosäuren schliessen sich zunächst die Nitrosäuren an; diese werden erhalten, indem man die organischen Körper, Säuren oder indifferente Substanzen, in rauchender Salpetersäure oder in einem Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure (Nitroschwefelsäure) löst; es bildet sich hier die Nitrosäure unter Austritt von 2 Aeq. HO (auf 1 Aeq. NO_5) theils aus dem Salpetersäurehydrat, theils gebildet aus dem Sauerstoff der Salpetersäure (wodurch NO_4 entsteht) und dem Wasserstoff der Verbindung:

---

[1]) Vergl. Strecker, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVIII, S. 47. Gerhardt, Ebendas. Bd. CII, S. 146; und in seinem Traité de chim. organ. T. IV, p. 644.

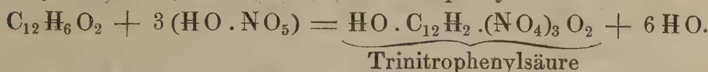


$$\underbrace{HO.C_{14}H_5O_3}_{\text{Benzoësäure}} + HO.NO_5 = \underbrace{HO.C_{14}(H_4.NO_4)O_3}_{\text{Nitrobenzoësäure}} + 2HO.$$

Statt 1 Aeq. NO_4 können auch 2 Aeq. oder 3 Aeq. derselben in die neue Verbindung eintreten, so Binitro- und Trinitroverbindung bildend, wo dann 4, resp. 6 Aeq. Wasser austreten:

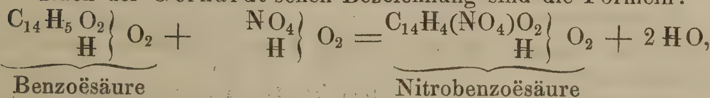


$$\underbrace{C_{12}H_6O_2}_{\text{Phenylsäure}} + 2(HO.NO_5) = \underbrace{HO.C_{12}H_3(NO_4)_2O_2}_{\text{Binitrophenylsäure}} + 4HO,$$

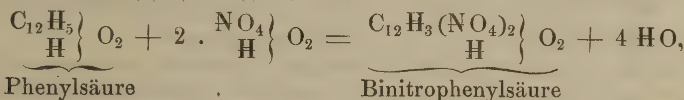


$$C_{12}H_6O_2 + 3(HO.NO_5) = \underbrace{HO.C_{12}H_2.(NO_4)_3O_2}_{\text{Trinitrophenylsäure}} + 6HO.$$

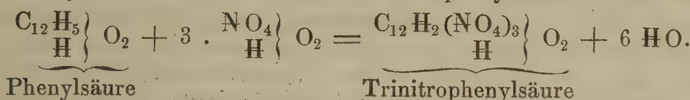
Nach der Gerhardt'schen Bezeichnung sind die Formeln:



$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Benzoësäure}} + \left.\begin{matrix}NO_4\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{14}H_4(NO_4)O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Nitrobenzoësäure}} + 2HO,$$



$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Phenylsäure}} + 2.\left.\begin{matrix}NO_4\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{12}H_3(NO_4)_2\\H\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Binitrophenylsäure}} + 4HO,$$



$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Phenylsäure}} + 3.\left.\begin{matrix}NO_4\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{12}H_2(NO_4)_3\\H\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Trinitrophenylsäure}} + 6HO.$$

Die Nitrosäuren sind meistens gelb, von bitterem Geschmack, sie werden beim Erhitzen meistens zersetzt, zuweilen unter heftiger Detonation, so namentlich manche Salze derselben, die Kalisalze, wie solche, welche leicht reducirbare Basen enthalten. Durch concentrirte Kalilösung färben die Nitrosäuren sich braun; mit Braunstein und concentrirter Schwefelsäure erhitzt, entwickeln sie Dämpfe von salpetriger Säure; durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium so wie durch Wasserstoff im *status nascens* oder überhaupt durch reducirende Körper werden sie zersetzt, indem die Verbindung NO_4 sich in NH_2 verwandelt.

In Hinsicht auf die Basicität der Nitrosäuren schliessen sie sich nicht den Sulfosäuren an, insofern das Eintreten von 1 oder 2 oder mehr Aeq. NO_4 die Basicität einer organischen Säure nicht ändert; die Nitro- und die Binitrobenzoësäure sind noch einbasisch, wie die Benzoësäure; die Alkohole verhalten sich in dieser Hinsicht wie einbasische Säuren; die Trinitrophenylsäure ist auch nur einbasisch.

Wir sind nun gewohnt, die Nitroverbindungen als sogenannte Substitutionsproducte (s. d. Art. Substitution) zu bezeichnen, Verbindungen, in welchen NO_4 an die Stelle von Wasserstoff getreten ist; an diese Verbindungen schliessen sich dann die Producte an, welche aus den organischen Säuren durch Einwirkung von Chlor, Brom oder Jod entstehen. Diese Verbindungen stehen, nach Gerhardt's Ansicht, zu der unterchlorigen Säure in derselben Beziehung, wie die Nitrosäuren und Sulfosäuren zur Salpetersäure und Schwefelsäure, weshalb er sie auch zu den gepaarten Säuren zählt.

c) Die Chlorosäuren oder gechlorten Säuren bilden sich bei Einwirkung von freiem Chlor oder von chlorsaurem Kali + Chlorwasserstoff, oder von unterchlorigsaurem Kalk mit Salzsäure auf die or-

ganischen Säuren, wobei 1 oder 2 oder mehrere Aequivalente Chlor an die Stelle der gleichen Anzahl von Aequivalenten Wasserstoff treten, während sich zu gleicher Zeit Chlorwasserstoff abscheidet:



$$\underbrace{HO \, . \, C_{14}H_5O_3}_{\text{Benzoësäure}} + 2\,Cl = HO \, . \, C_{14}H_4Cl\,O_3 + HCl.$$



$$\underbrace{HO \, . \, C_8H_7O_3}_{\text{Buttersäure}} + 4\,Cl = HO \, . \, C_8H_5Cl_2O_3 + 2\,HCl.$$



$$\underbrace{HO \, . \, C_4\,H_3O_3}_{\text{Essigsäure}} + 6\,Cl = HO \, . \, C_4Cl_3O_3 + 3\,HCl.$$



$$\underbrace{HO \, . \, C_{10}H_9O_3}_{\text{Valeriansäure}} + 8\,Cl = HO \, . \, C_{10}H_5Cl_4O_3 + 4\,HCl.$$

Auch die Alkohole, die das Radical C_nH_{n-7} enthalten, geben hier solche Chlorsäuren:

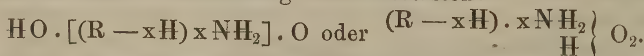


$$\underbrace{HO \, . \, C_{12}H_5O}_{\text{Phenylalkohol}} + 2n\,Cl = \underbrace{HO \, . \, C_{12}H_{5-n}Cl_nO}_{\text{Chlorphenylsäure}} + n\,HCl.$$

Diese Chlorosäuren gleichen meistens den Säuren, aus denen sie dargestellt sind, entzündet zeigen sie die grünliche Flamme der Chlorverbindungen; das Chlor wird durch Silbersalze aber nicht darin angezeigt. Die Basicität der Säuren ward durch Aufnahme von Chlor nicht verändert. Zuweilen lassen sich aus den Chlorverbindungen die ursprünglichen Säuren wieder darstellen, d. h. an die Stelle von Chlor wieder Wasserstoff bringen; das geschieht z. B. bei Einwirkung von Kaliumamalgam (Melsens), oder von Wasserstoff im Entstehungsmoment, oder durch den galvanischen Strom bei Anwendung zweier amalgamirter Zinkelektroden (Kolbe).

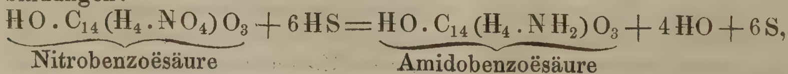
So wie durch Chlor lässt sich der Wasserstoff der Säuren auch durch Brom oder Jod ersetzen durch Anwendung von Brom oder Jod, oder von Jodchlorür oder Jodbromür. Die so erhaltenen Bromo- oder Jodosäuren verhalten sich in allem den Chlorsäuren sehr ähnlich.

d) An die Chloro- und Nitrosäuren schliessen sich die Amidosäuren (nicht zu verwechseln mit den Amid- oder Aminsäuren, s. oben S. 37), das sind Abkömmlige solcher primären organischen Säuren, in welchen ein oder mehrere Atome Wasserstoff des Radicals durch Amid, die Elementengruppe, NH_2 vertreten ist. Die allgemeine Formel dieser Verbindungen ist, wenn R das Radical ist, und $(R - xH)$ das Radical nach Ausscheidung von Wasserstoff:

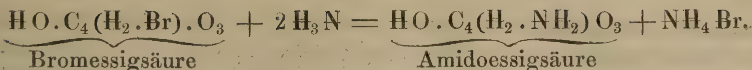


$$HO \, . \, [(R - xH)\,x\,NH_2] \, . \, O \text{ oder } \left. \begin{matrix} (R - xH) \, . \, x\,NH_2 \\ H \end{matrix} \right\} O_2.$$

Die Amidosäuren lassen sich nicht wie die Chloro- oder Nitrosäuren direct aus der primären Verbindung durch Substituirung des Wasserstoffs darstellen, sondern sie werden erhalten aus den Nitroverbindungen durch Behandeln mit Wasserstoff im *status nascens*, oder durch Schwefelwasserstoff oder durch andere reducirende Mittel; oder aus der Chloro- und Bromoverbindung durch Einwirkung von Ammoniak. Folgende Gleichungen geben Beispiele der Bildung solcher Verbindungen:



$$\underbrace{HO \, . \, C_{14}(H_4 \, . \, NO_4)O_3}_{\text{Nitrobenzoësäure}} + 6\,HS = \underbrace{HO \, . \, C_{14}(H_4 \, . \, NH_2)O_3}_{\text{Amidobenzoësäure}} + 4\,HO + 6\,S,$$



$$\underbrace{HO.C_4(H_2.Br).O_3}_{\text{Bromessigsäure}} + 2\,H_3N = \underbrace{HO.C_4(H_2.NH_2)O_3}_{\text{Amidoessigsäure}} + NH_4Br.$$

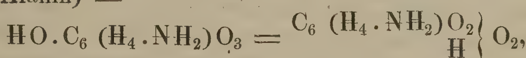
Die primären Säuren verlieren beim Uebergang in Aminsäuren an ihren sauren Eigenschaften, so zwar dass diese letzteren zum grossen Theil einen deutlich ausgesprochenen basischen Charakter haben und sich mit Säuren verbinden; diese basischen Eigenschaften verdanken sie offenbar dem Gehalt von Amid an der Stelle von Wasserstoff im Radical; die Vertretung dieses Wasserstoffs in der ursprünglichen Verbindung durch Chlor oder Untersalpetersäure verstärkt dagegen die sauren Eigenschaften der primären Säuren. Die bekannteren Amidosäuren sind:

Amidoessigsäure (Glycocoll) =



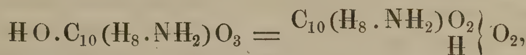
$$HO.C_4(H_2.NH_2)O_3 = \left.\begin{matrix}C_4(H_2.NH_2)O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2,$$

Amidopropionsäure (Alanin) =



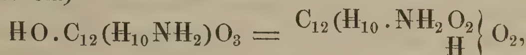
$$HO.C_6(H_4.NH_2)O_3 = \left.\begin{matrix}C_6(H_4.NH_2)O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2,$$

Amidovaleriansäure =



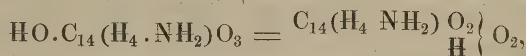
$$HO.C_{10}(H_8.NH_2)O_3 = \left.\begin{matrix}C_{10}(H_8.NH_2)O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2,$$

Amidocapronsäure (Leucin) =



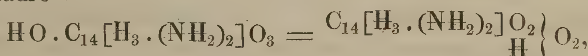
$$HO.C_{12}(H_{10}NH_2)O_3 = \left.\begin{matrix}C_{12}(H_{10}.NH_2\,O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2,$$

Amidobenzoësäure =



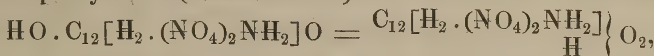
$$HO.C_{14}(H_4.NH_2)O_3 = \left.\begin{matrix}C_{14}(H_4\;NH_2)\,O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2,$$

Biamidobenzoësäure =



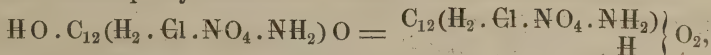
$$HO.C_{14}[H_3.(NH_2)_2]O_3 = \left.\begin{matrix}C_{14}[H_3.(NH_2)_2]\,O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2,$$

Amidobinitrophenylsäure (Pikraminsäure) =



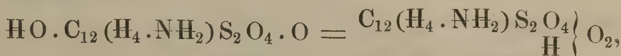
$$HO.C_{12}[H_2.(NO_4)_2NH_2]O = \left.\begin{matrix}C_{12}[H_2.(NO_4)_2NH_2]\\H\end{matrix}\right\}O_2,$$

Amidonitrochlorphenylsäure =



$$HO.C_{12}(H_2.Cl.NO_4.NH_2)O = \left.\begin{matrix}C_{12}(H_2.Cl.NO_4.NH_2)\\H\end{matrix}\right\}O_2,$$

Amidophenylschwefelsäure =



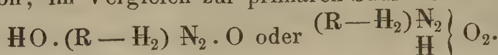
$$HO.C_{12}(H_4.NH_2)S_2O_4.O = \left.\begin{matrix}C_{12}(H_4.NH_2)S_2O_4\\H\end{matrix}\right\}O_2,$$

Die salpetrige Säure zersetzt die Amidosäuren; die Zersetzung ist eine verschiedene, je nachdem sie in wässeriger oder in alkoholischer Lösung stattfindet. Bei Einwirkung der salpetrigen Säure in wässeriger Lösung entstehen die sogenannten Oxysäuren (s. unten). Bei Anwendung von in Alkohol gelöster Amidosäure erleiden nach Gries' neuesten Untersuchungen mehrere derselben (vielleicht alle in gleicher Weise) eine sehr bemerkenswerthe Zersetzung in der Art, dass die beiden Wasserstoffatome des Amids und ein Wasserstoffatom des Radicals austreten, indem sie sich mit den 3 At. Sauerstoff der salpetrigen Säure zu Wasser vereinigen, und dass dann für die drei elimi-

---

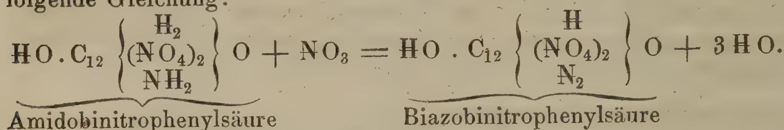
[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVI, S. 123.

nirten Wasserstoffatome das Atom Stickstoff der salpetrigen Säure in die Verbindungen eintritt. Die resultirenden **Biazosäuren** enthalten gegenüber der primären Säure 2 At. Wasserstoff durch 2 At. Stickstoff ersetzt; im Vergleich zur Amidosäure enthalten sie statt 3 At. Wasserstoff 1 At. Stickstoff; im Vergleich zur primären Säure ist die Formel also:



$$HO.(R-H_2)\,N_2.O \text{ oder } \left.\begin{matrix}(R-H_2)N_2\\H\end{matrix}\right\}O_2.$$

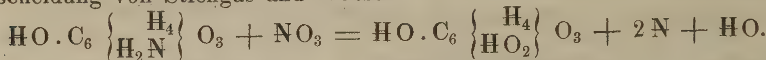
Die Bildung dieser Säuren aus den Amidosäuren veranschaulicht folgende Gleichung:



$$\underbrace{HO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\(NO_4)_2\\NH_2\end{matrix}\right\}O}_{\text{Amidobinitrophenylsäure}} + NO_3 = \underbrace{HO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\(NO_4)_2\\N_2\end{matrix}\right\}O}_{\text{Biazobinitrophenylsäure}} + 3\,HO.$$

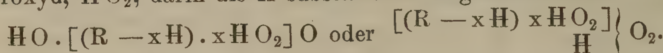
Die Biazosäuren sind schwache Säuren.

e. **Oxysäuren** nennt **Kolbe** abgeleitete Säuren, welche dadurch entstehen, dass ein oder mehrere Atome Wasserstoff in dem Radical der primären Säure durch die gleiche Anzahl Atome **Wasserstoffsuperoxyd** ersetzt wurden. Der empirischen Zusammensetzung nach unterscheiden sich die Oxysäuren von den primären Säuren durch den Mehrgehalt an zwei, vier oder mehr Atomen Sauerstoff. Sie entstehen theils durch directe Oxydation der Alkohole, und der sogenannten Glycole oder anderer Verbindungen durch Salpetersäure, so wie durch Zersetzung der betreffenden Amidosäuren in wässeriger Lösung mittelst salpetriger Säure aus den Elementen beider unter Abscheidung von Stickgas und Wasser. So z. B.:



$$\underbrace{HO.C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right\}O_3}_{\text{Amidopropionsäure}} + NO_3 = \underbrace{HO.C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right\}O_3}_{\text{Oxypropionsäure}} + 2\,N + HO.$$

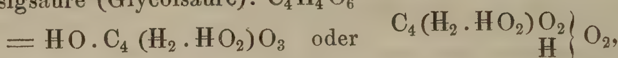
Die allgemeine Formel der Oxysäuren ist daher, wenn Wasserstoffhyperoxyd, HO_2, darin als H substituirend angesehen wird:



$$HO.[(R-xH).xHO_2]\,O \text{ oder } \left.\begin{matrix}[(R-xH)\,xHO_2]\\H\end{matrix}\right\}O_2.$$

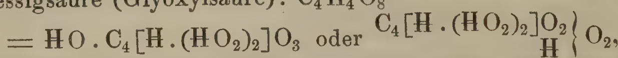
Die hierher gehörenden Säuren sind nach **Kolbe**:

Oxyessigsäure (Glycolsäure): $C_4H_4O_6$



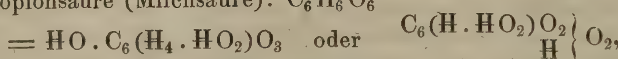
$$= HO.C_4\,(H_2.HO_2)O_3 \text{ oder } \left.\begin{matrix}C_4(H_2.HO_2)O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2,$$

Bioxyessigsäure (Glyoxylsäure): $C_4H_4O_8$



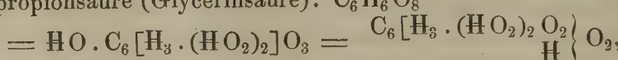
$$= HO.C_4[H.(HO_2)_2]O_3 \text{ oder } \left.\begin{matrix}C_4[H.(HO_2)_2]O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2,$$

Oxypropionsäure (Milchsäure): $C_6H_6O_6$



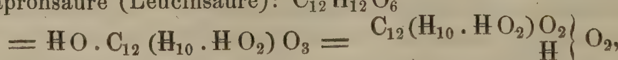
$$= HO.C_6(H_4.HO_2)O_3 \text{ oder } \left.\begin{matrix}C_6(H.HO_2)O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2,$$

Bioxypropionsäure (Glycerinsäure): $C_6H_6O_8$



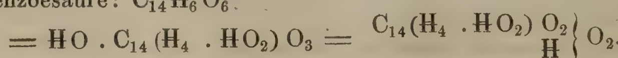
$$= HO.C_6[H_3.(HO_2)_2]O_3 = \left.\begin{matrix}C_6[H_3.(HO_2)_2\,O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2,$$

Oxycapronsäure (Leucinsäure): $C_{12}H_{12}O_6$



$$= HO.C_{12}\,(H_{10}.HO_2)\,O_3 = \left.\begin{matrix}C_{12}(H_{10}.HO_2)\,O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2,$$

Oxybenzoësäure: $C_{14}H_6O_6$.



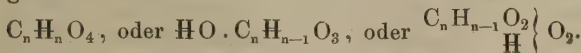
$$= HO.C_{14}\,(H_4.HO_2)\,O_3 = \left.\begin{matrix}C_{14}(H_4.HO_2)\,O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2.$$

Die den Sauerstoffsäuren entsprechenden meistens fertig gebildet vorkommenden organischen Säuren lassen sich nun ihren Eigenschaften und der Zusammensetzung nach in folgende zum Theil homologe Reihen bringen:

I. Einbasische Säuren.

a. Reihe der fetten Säure.

Allgemeine Formel:

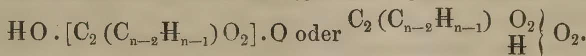


$$C_nH_nO_4, \text{ oder } HO\,.\,C_nH_{n-1}O_3, \text{ oder } \left.\begin{matrix}C_nH_{n-1}O_2\\ H\end{matrix}\right\} O_2.$$

Die Säuren entsprechen dem Alkohol $C_nH_{n+2}O_2$.

Sie enthalten, wie Kolbe [1]) zuerst nachwies, als nähere Bestandtheile das Alkoholradical $C_{n-2}H_{n-1}$, das Anfangsglied der Reihe die Ameisensäure ($C_2H_2O_4$) daher H. Man kann die Säuren also, um ihre Beziehung unter einander zu bezeichnen, als Ameisensäure ansehen, in welcher 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. eines Alkoholradicals $C_{n-2}H_{n-1}$ ersetzt ist. Kolbe betrachtete sie früher als gepaarte einbasische Oxalsäure ($HO\,.\,C_2O_3$); wo dann die Ameisensäure Wasserstoff, die anderen Glieder einen Kohlenwasserstoff (Alkoholradical) $C_{n-2}H_{n-1}$ als Paarling enthalten. Später nahm Kolbe diese Säuren als Trioxydhydrate gepaarter Kohlenstoffradicale an, welche letztere das Glied C_2 gemeinschaftlich enthalten, so dass ihre allgemeine Formel $HO\,.\,(C_{n-2}H_{n-1})\,C_2,\,O_3$ wird. Gegenwärtig betrachtet er sie [2]) als Derivate der zweibasischen Kohlensäure, C_2O_4, worin für 1 Aeq. Sauerstoff ein positives Radical: 1 Aeq. Wasserstoff in der Ameisensäure, ein Kohlenwasserstoff $C_{n-2}H_{n-1}$ in den übrigen Säuren substituirt ist; ihre allgemeine Formel ist dann $HO\,.\,C_2O_2\left\{\begin{matrix}C_{n-2}H_{n-1}\\ O\end{matrix}\right.$ oder $HO\,.\,C_2O_2(C_{n-2}H_{n-1})\,O$. Demnach ist die Ameisensäure $HO\,.\,C_2O_2\left\{\begin{matrix}H\\ O\end{matrix}\right.$, die Essigsäure $HO\,.\,C_2O_2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\ O\end{matrix}\right.$. Für diese von Kolbe aufgestellte Ansicht spricht nun besonders die später Wanklyn [3]) gelungene directe Verwandlung der Kohlensäure in Propionsäure $HO\,.\,C_2O_2\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\ O\end{matrix}\right.$ durch Einwirkung von Aethylverbindungen.

Gerhardt sprach hinsichtlich der rationellen Zusammensetzung der fetten Säuren die Ansicht aus, dass das Radical derselben 2 Aeq. Sauerstoff enthalte, wofür, wie Kopp nachwies, namentlich auch das Atomvolum (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 88 u. Bd. II, Abth. 1, S. 539) spricht; die Essigsäure ist danach $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\ H\end{matrix}\right\} O_2$; oder geben wir zugleich das darin enthaltene Alkoholradical an, so ist die Formel $\left.\begin{matrix}C_2(C_2H_3)O_2\\ H\end{matrix}\right\} O_2$. Allgemein ist die rationelle Formel der fetten Säure dann:



$$HO\,.\,[C_2(C_{n-2}H_{n-1})O_2]\,.\,O \text{ oder } \left.\begin{matrix}C_2(C_{n-2}H_{n-1})\;O_2\\ H\end{matrix}\right\} O_2.$$

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXV, S. 211. — [2]) Bd. VI, S. 807. Art. Radicale; Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. CI, S. 264. — [3]) Annal. de chim. et phys. [3.] T. LIII, p. 42; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVII, S. 125.

Die hierher gehörigen Säuren sind nun:

Ameisensäure . . .	$C_2 H_2 O_4$	Cocinsäure	$C_{26} H_{26} O_4$
Essigsäure	$C_4 H_4 O_4$	Myristicinsäure . .	$C_{28} H_{28} O_4$
Propionsäure	$C_6 H_6 O_4$	Stillistearinsäure .	$C_{30} H_{30} O_4$
Buttersäure	$C_8 H_8 O_4$	Palmitinsäure . . .	$C_{32} H_{32} O_4$
Valeriansäure . . .	$C_{10} H_{10} O_4$	Margarinsäure . . .	$C_{34} H_{34} O_4$
Capronsäure	$C_{12} H_{12} O_4$	Stearinsäure	$C_{36} H_{36} O_4$
Oenanthylsäure . .	$C_{14} H_{14} O_4$	Arachinsäure	$C_{40} H_{40} O_4$
Caprilsäure	$C_{16} H_{16} O_4$	Behensäure	$C_{42} H_{42} O_4$
Pelargonsäure . . .	$C_{18} H_{18} O_4$	Cerotinsäure	$C_{54} H_{54} O_4$
Caprinsäure	$C_{20} H_{20} O_4$	Melissinsäure. . . .	$C_{60} H_{60} O_4$
Laurostearinsäure .	$C_{24} H_{24} O_4$		

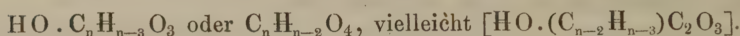
Die ersten Glieder dieser Reihe sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, ihr Schmelzpunkt steigt mit dem Werthe von n. Alle Säuren dieser Reihe bis zu $C_{36} H_{36} O_4$ sind bei höherer Temperatur ohne Zersetzung flüchtig; der Siedepunkt des ersteren Gliedes liegt bei 100° C.; der der nächsten Glieder liegt für je $C_2 H_2$ nahe um je 18° bis 20° C. höher, die flüchtigeren Säuren (bis zur Caprinsäure) destilliren beim Kochen mit Wasser mit den Wasserdämpfen. Der Siedepunkt der Säurehydrate liegt um nahe 40° C. höher, als der der entsprechenden Alkohole $C_n H_{n+2} O_2$ (Kopp). Die ersten vier Glieder der Reihe sind leicht in Wasser löslich, darüber hinaus nimmt die Löslichkeit allmälig ab.

Die Salze der niedrigsten Fettsäuren fühlen sich meistens fettig an, sie sind in Wasser leicht löslich, diese Löslichkeit nimmt ab mit dem steigenden Werthe von n; bei den höheren Gliedern der Reihe sind nur die Salze der Alkalien noch in Wasser löslich. Bei Zersetzung durch den galvanischen Strom bilden die Säuren in alkalischer Lösung Kohlensäure und die Kohlenwasserstoffe $C_{n-2} H_{n-1}$.

Bei der trockenen Destillation der Salze entstehen die betreffenden Acetone, zuweilen die Aldehyde oder die ihnen isomeren Verbindungen (s. Butyral), sowie die Kohlenwasserstoffe $C_n H_n$.

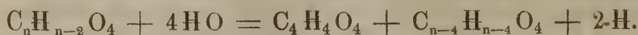
b. Die Reihe der Oelsäure.

Allgemeine Formel der Hydrate:



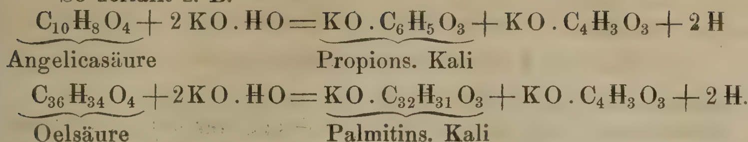
$$HO . C_n H_{n-3} O_3 \text{ oder } C_n H_{n-2} O_4, \text{ vielleicht } [HO . (C_{n-2} H_{n-3}) C_2 O_3].$$

Diese Säuren entsprechen den Alkoholen $C_n H_n O_2$, der aber nur bei der Acrylsäure bekannt ist. Sie kommen in ihren Eigenschaften den fetten Säuren sehr nahe, die meisten derselben, wie die Angelicasäure, Oelsäure etc., sind fertig gebildet im Pflanzenreiche, letztere wie die Döglingsäure auch im Thierreich gefunden; andere, die Acrylsäure, Pyroterbinsäure u. s. w., sind Zersetzungsproducte anderer Substanzen. Auch die Salze dieser Säuren sind den fettsauren Salzen ähnlich. Diese Säuren sind um so leichter flüchtig, je niedriger das Atomgewicht. Mit Kalihydrat erhitzt, zersetzen sie sich unter Entwickelung von Wasserstoffgas und Aufnahme von Sauerstoff, wobei sich Essigsäure und daneben eine flüchtige Fettsäure bildet, nach der allgemeinen Formel:



$$C_n H_{n-2} O_4 + 4 HO = C_4 H_4 O_4 + C_{n-4} H_{n-4} O_4 + 2 H.$$

So zerfällt z. B.



$C_{10}H_8O_4 + 2\,KO.HO = KO.C_6H_5O_3 + KO.C_4H_3O_3 + 2\,H$

Angelicasäure — Propions. Kali

$C_{36}H_{34}O_4 + 2\,KO.HO = KO.C_{32}H_{31}O_3 + KO.C_4H_3O_3 + 2\,H.$

Oelsäure — Palmitins. Kali

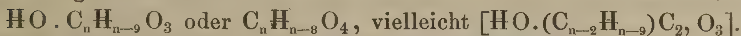
Die bis jetzt bekannten Glieder dieser Reihe sind:

Acrylsäure	$C_6H_4O_4$	Damolsäure	$C_{26}H_{24}O_4$
Angelicasäure . . .	$C_{10}H_8O_4$	Hypogäasäure . . .	$C_{32}H_{30}O_4$
Pyroterbinsäure . .	$C_{12}H_{10}O_4$	Oelsäure	$C_{36}H_{34}O_4$
Damalursäure . . .	$C_{14}H_{12}O_4$	Döglingsäure	$C_{38}H_{36}O_4$
Campholsäure . . .	$C_{20}H_{18}O_4$	Erucasäure	$C_{40}H_{38}O_4$

Schiff betrachtet diese Säuren als Derivate der fetten Säuren $C_nH_nO_4$, in welchen ein Wasserstoffatom durch den Kohlenwasserstoff C_4H_3, vielleicht Acetyl oder Vinyl ersetzt ist; so die Angelicasäure als Acetylpropionsäure $= HO.C_6(H_4.C_4H_3)O_3$ oder $\left.\begin{matrix} C_6(H_4.C_4H_3)O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$; die Campholsäure als Acetylcaprilsäure $= HO.C_{16}(H_{14}.C_4H_3)O_3$, oder $\left.\begin{matrix} C_{16}(H_{14}.C_4H_3)O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$. Bei der Zersetzung mittelst Kalihydrat bildet sich dann aus dem Acetyl oder Vinyl durch Oxydation Essigsäure, während wieder Wasserstoff in die primäre Säure eintritt.

c. Aromatische Säuren.

Allgemeine Formel:



$HO.C_nH_{n-9}O_3$ oder $C_nH_{n-8}O_4$, vielleicht $[HO.(C_{n-2}H_{n-9})C_2, O_3]$.

Diese meist ohne Zersetzung flüchtigen Säuren kommen theils fertig gebildet im Pflanzenreiche vor, theils entstehen sie leicht durch Oxydation von Alkoholen $C_nH_{n-6}O_2$ oder von Aldehyden $C_nH_{n-8}O_2$. Die Säuren sind fest, krystallisirbar, ohne Zersetzung flüchtig; sie lösen sich schwer in Wasser; ihre Salze sind mit Ausnahme der Alkalisalze meist schwer- oder unlöslich in Wasser; bei der trockenen Destillation geben sie oft Kohlenwasserstoffe $C_{n-2}H_{n-8}$.

Benzoësäure	$C_{14}H_6O_4$
Toluylsäure	$C_{16}H_8O_4$
Cuminsäure	$C_{20}H_{12}O_4$.

d. Anhang. Einzeln stehende Säuren.

Zimmtsäure	$C_{18}H_8O_4$
Anisylige Säure	$C_{16}H_8O_4$
Anisylsäure	$C_{16}H_8O_6$
Cyansäure	C_2HNO_2.

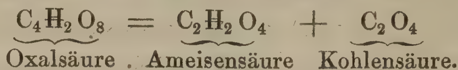
Die ersten drei Säuren dieser letzten Reihe sind den aromatischen Säuren in vielen Beziehungen ähnlich, unterscheiden sich aber durch verschiedenartige Zusammensetzung. Die in manchen Beziehungen sich diesen Säuren anschliessende Salicylsäure wird jetzt meistens, wenigstens für viele Verbindungen, als zweibasisch genommen (siehe unten).

II. Zweibasische Säuren.

a. Säurehydrate mit 8 Aeq. Sauerstoff.

Allgemeine Formel: $HO . C_n H_{n-3} O_7$ oder $C_n H_{n-2} O_8$.

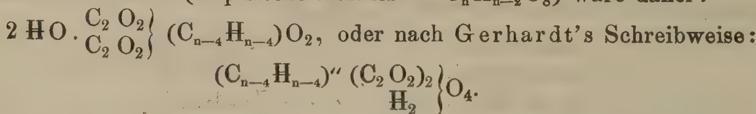
Diese Säuren sind bei gewöhnlicher Temperatur fest, ihr Schmelzpunkt nimmt mit der Höhe des Atomgewichts ab, ohne hierin der Zusammensetzung entsprechend regelmässige Differenzen zu zeigen; so schmilzt die Bernsteinsäure bei 180° C., die Adipinsäure bei 140° C., die Korksäure bei 124° C., dagegen die Brenzölsäure bei 127° C. Auch hinsichtlich der Löslichkeit zeigt sich eine Beziehung zur Zusammensetzung, insofern die Löslichkeit um so grösser ist, je kleiner n, doch zeigt sich auch hier keine Regelmässigkeit; 200 Thle. Wasser lösen bei mittlerer Temperatur 20 Thle. Bernsteinsäure, 7,7 Adipinsäure, 1 Korksäure und 0,5 Lepargylsäure. Sie lassen sich grösstentheils durch Oxydation von Oelsäure, mittelst Salpetersäure oder auf andere Weise, darstellen. Sie stehen in einer innigen Beziehung zu den fetten Säuren $C_n H_n O_4$; sie enthalten die Elemente von Kohlensäure und einer fetten Säure, und sind zum Theil in dieser Weise zerlegbar:



$$\underbrace{C_4 H_2 O_8}_{\text{Oxalsäure}} = \underbrace{C_2 H_2 O_4}_{\text{Ameisensäure}} + \underbrace{C_2 O_4}_{\text{Kohlensäure.}}$$

Nach Kolbe lassen diese Säuren sich gleich wie die fetten, die aromatischen u. s. w. Säuren als Abkömmlinge von Kohlensäure betrachten; doch stammen sie nicht wie diese von einem Atom der zweibasischen Säure $2 HO . C_2 O_2 . O_2$, sondern von 2 Atom: $4 HO . \left.\begin{matrix} C_2 O_2 \\ C_2 O_2 \end{matrix}\right\} O_4$, und zwar sind hier zwei von den ausserhalb des Radicals stehenden Sauerstoffatomen durch ein zweiatomiges Radical (z. B. $(C_4 H_4)''$ in der Bernsteinsäure) ersetzt. Die rationelle Formel der Bernsteinsäure wäre dann: $2 HO . \left.\begin{matrix} C_2 O_2 \\ C_2 O_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} (C_4 H_4)'' \\ O_2 \end{matrix}$ oder $2 HO . (C_2 O_2)_2 (C_4 H_4)'' O_2$.

Die allgemeine rationelle Formel dieser hierher gehörenden zweibasischen Säuren (empirische Formel $= C_n H_{n-2} O_8$) wäre daher:



$2 HO . \left.\begin{matrix} C_2 O_2 \\ C_2 O_2 \end{matrix}\right\} (C_{n-4} H_{n-4}) O_2$, oder nach Gerhardt's Schreibweise:

$$\left.\begin{matrix} (C_{n-4} H_{n-4})'' (C_2 O_2)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4.$$

Oxalsäure	$C_4 H_2 O_8$
Malonsäure	$C_6 H_4 O_8$
Bernsteinsäure	$C_8 H_6 O_8$
Brenzweinsäure (Lipinsäure)	$C_{10} H_8 O_8$
Adipinsäure	$C_{12} H_{10} O_8$
Pimelinsäure	$C_{14} H_{12} O_8$
Korksäure	$C_{16} H_{14} O_8$
Lepargylsäure (Anchoïnsäure)	$C_{18} H_{16} O_8$
Brenzölsäure	$C_{20} H_{18} O_8$.

b. Milchsäurereihe.

Allgemeine Formel: $2 HO . C_n H_{n-2} O_{10}$, oder $C_n H_n O_{12}$. Diese Säuren sind leicht in Wasser löslich, nicht ohne Zersetzung flüchtig, sie lassen sich aus manchen Stickstoffverbindungen durch Einwirkung

von salpetriger Säure darstellen; sie geben mit verschiedenen einbasischen Säuren gepaarte Säuren, Benzomilchsäure, Benzoglycinsäure u. a.

Die hierher gehörenden Säuren sind:

Glycinsäure	$C_8 H_8 O_{12}$
Milchsäure	$C_{12}H_{12}O_{12}$
Acetonsäure	$C_{16}H_{16}O_{12}$
Leucinsäure	$C_{24}H_{24}O_{12}$.

Nach einer neueren Arbeit Kolbe's [1]) und den Untersuchungen Ulrich's [2]) ist die Glycinsäure wie die Milchsäure und Leucinsäure einbasisch, und die Formeln dieser Säuren sind daher $HO . C_4H_3O_5$; $HO . C_6H_5O_5$ und $HO . C_{12}H_{11}O_5$. Die Glycinsäure ist nach Kolbe Oxyessigsäure, $HO . C_4 (H_2 . HO_2) O_3$; die Milchsäure Oxypropionsäure, $HO . C_6 (H_4 . HO_2) O_3$; und die Leucinsäure Oxycapronsäure [$HO . C_{12} (H_{10} . HO_2) O_3$] (s. oben S. 42). Diese drei Säuren würden dann nicht hierher gehören.

c. Anhang. Verschiedene einzeln stehende Säuren.

Salicylsäure	$C_{14}H_6 O_6$
Phloretinsäure	$C_{18}H_{10}O_6$.
Maleïnsäure	$C_8 H_4 O_8$
Fumarsäure	$C_8 H_4 O_8$
Itaconsäure	$C_{10}H_6 O_8$
Citraconsäure	$C_{10}H_6 O_8$
Mesakonsäure	$C_{10}H_6 O_8$
Phtalsäure	$C_{16}H_6 O_8$
Insolinsäure	$C_{18}H_{10}O_8$
Camphorsäure	$C_{20}H_{16}O_8$
Aepfelsäure	$C_8 H_6 O_{10}$
Weinsäure	$C_8 H_6 O_{12}$
Traubensäure	$C_8 H_6 O_{12}$
Chinasäure	$C_{24}H_{12}O_{12}$
Schleimsäure	$C_{12}H_{10}O_{16}$
Zuckersäure	$C_{12}H_{10}O_{16}$.

III. Dreibasische Säuren.

Von diesen sind nur wenige bekannt, und einige sehr unvollständig. Ihre allgemeine Formel ist:

$$3 HO . RO_n, \text{ oder nach Gerhardt } \left.\begin{matrix} RO_n \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_6.$$

Cyanursäure	$3 HO . Cy_3O_3$	=	$\left.\begin{matrix} Cy_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_6$
Citronsäure	$3 HO . C_{12}H_5O_{11}$	=	$\left.\begin{matrix} C_{12}H_5O_8 \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_6$
Mekonsäure	$3 HO . C_{14}H O_{11}$	=	$\left.\begin{matrix} C_{14}H O_8 \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_6$
Aconitsäure	$3 HO . C_{12}H_3O_9$	=	$\left.\begin{matrix} C_{12}H_3O_6 \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_6$
Chelidonsäure	$3 HO . C_{14}H O_9$	=	$\left.\begin{matrix} C_{14}H O_6 \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_6$.

---

[1]) Kolbe's Lehrbuch der organischen Chem. Bd. I, S. 679 und 790; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIX, S. 257. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIX, S. 268.

IV. Säuren von unbekannter Constitution.

Zum Theil ist selbst die empirische Zusammensetzung derselben nicht mit Sicherheit bekannt.

Hierher gehören namentlich die Gerbsäuren (nach Strecker Glukoside), die daraus entstehenden Gallussäuren und Brenzsäuren, dann die Flechtensäuren. Diese Körper kommen im Pflanzenreiche zum Theil allgemeiner verbreitet, zum Theil auf einzelne Genera beschränkt vor; sie sind sehr schwache Säuren, und bilden oft nicht leicht Salze von constanter Zusammensetzung, meistens ohne Abscheidung von Wasser.

Gallusgerbsäure	$3\,HO . C_{54}H_{19}O_{31}$
Gallussäure	$2\,HO . C_{14}H_{6}O_{10}$
Ellagsäure	$2\,HO . C_{20}H_{6}O_{16}$
Pyrogallussäure	$C_{12}H_{6}O_{6}$
Rothgallussäure	$C_{14}H_{4}O_{10}$
Gallhuminsäure	$C_{12}H_{4}O_{4}$
Moringerbsäure	$C_{18}H_{6}O_{10}$
Morinsäure	$C_{14}H_{6}O_{8}$
Brenzmorinsäure	$C_{12}H_{6}O_{4}$
Catechusäure	$C_{34}H_{18}O_{14}$
Kaffeegerbsäure	$C_{70}H_{38}O_{34}$
Viridinsäure	$C_{14}H_{7}O_{8}$
Ipecacuanhasäure	$C_{14}H_{9}O_{7}$
α Orsellsäure	$C_{32}H_{14}O_{14}$
β Orsellsäure	$C_{34}H_{16}O_{15}$
Lecanorsäure	$C_{32}H_{16}O_{16}$
Evernsäure	$C_{34}H_{16}O_{14}$
Usninsäure	$C_{28}H_{18}O_{14}$
Erythrinsäure	$C_{40}H_{22}O_{20}$
Chrysophansäure	$C_{40}H_{16}O_{12}$.

Hieran reihen sich die isomeren Harzsäuren, Sylvinsäure, Pimarsäure, Copaivasäure u. s. w., deren Formel $HO . C_{40}H_{29}O_{3}$ ist.

V. Die Säuren des Thierkörpers.

Meistens Stickstoff haltend:

Harnsäure	$2\,HO . C_{10}H_{2}N_{4}O_{4}$
Glycocholsäure	$HO . C_{52}H_{42}NO_{11}$
Choloidinsäure	$HO . C_{48}H_{38}O_{8}$
Cholalsäure	$HO . C_{48}H_{39}O_{9}$
Taurocholsäure	$C_{52}H_{45}NS_{2}O_{14}$
Hyocholsäure	$C_{54}H_{43}NO_{10}$
Hyocholalsäure	$C_{50}H_{40}O_{8}$
Hyocholeinsäure	$C_{54}H_{45}NS_{2}O_{12}$
Lithofellinsäure	$HO . C_{40}H_{35}O_{7}$.

Fe.

Säureradical. Von der Ansicht ausgehend, dass ein Radical selbst nicht Sauerstoff enthalten könne, nahm Berzelius als Radical der anorganischen Säuren das darin enthaltene elektropositive Element an; bei den organischen Säuren bestand das Radical aus Kohlenwasserstoff und Wasserstoff oder Kohlenstoff mit Stickstoff, oder aus diesen drei Elementen. Da die aus der elektrochemischen Theorie her-

genommenen Gründe von Berzelius für diese Annahme jetzt nicht mehr als genügend angesehen werden; da andererseits die chemischen Eigenschaften wie auch das specifische Volumen (s. 2te Aufl. Bd. II, Abth. 1, S. 1539) dafür sprechen, dass auch in den anorganischen Säuren nicht aller Sauerstoff gleich fest gebunden sei, so nehmen wir jetzt meistens in den anorganischen Säuren ein Atomencomplex von Elementen als Radical an, und dieses besteht bei beiden Klassen von Säuren aus verschiedenen Elementen und enthält Sauerstoff (s. weiter Bd. VI, S. 802; Bd. VII, S. 26). *Fe.*

Saffian, Marrokin, gegerbte und auf der Narbenseite gefärbte Ziegen- oder Schaffelle, die ursprünglich in Marokko dargestellt wurden (s. d. Art. Leder Bd. IV, S. 804).

Safflor, Zaffer, Kobaltsaflor. Ein Kobaltoxydul enthaltendes, zur Darstellung blauer Gläser dienendes Gemenge. Nach Kopp's Vermuthung ist das Wort Zaffer aus »Sapphir« entstanden, welcher Name der Substanz gegeben ward, weil sie zur Darstellung blauer, dem Sapphir ähnlicher Glasflüsse dient.

Der Kobaltsafflor wie er in den Blaufarbewerken Böhmens und Sachsens dargestellt wird, enthält als Hauptbestandtheil abgeröstete Kobalterze, bestehend aus Kobaltoxydul und Kobaltoxyd, etwas Nickeloxydul, Eisenoxyd mit Manganoxydoxydul, Wismuthoxyd, geringe Mengen arseniger Säure, Arsen- und Schwefelsäure, nebst etwas Gangart. Dieses Gemenge wird dargestellt durch möglichst vollständiges Abrösten der hinreichend reinen Kobalterze, in gleicher Weise wie bei der Fabrikation der Smalte (s. d. Art.). Das graue Gemenge wird nach seiner Reinheit als ordinärer, mittlerer und feiner Safflor (von den genannten Werken danach als OS, MS, FS und FFS bezeichnet) in den Handel gebracht. Meistens ist der Zaffer gemengt mit Sand, nach einigen Angaben ist dieser Zusatz nur ein betrügerischer und als Verfälschung zu betrachten, nach anderen Angaben soll der Zaffer Sand absichtlich und in solcher Menge enthalten, dass er mit Potasche zusammengeschmolzen ein blaues Glas liefert[1]). Nach Berzelius[2]) enthält der Zaffer, wenn er durch Glühen der gerösteten Kobalterze mit feiner Kieselerde bei hinreichend hoher Temperatur dargestellt war, kieselsaures Kobaltoxydul. Zuweilen soll in Schweden auch ein Zaffer auf nassem Wege dargestellt werden, und zwar soll er aus kieselsaurem Kobaltoxydul bestehen, durch Fällen von schwefelsaurem Kobaltoxydul mit kieselsaurem Kali erhalten.

Der gewöhnliche Zaffer wird zur Fabrikation von blauem Glas und zum Färben oder Bemalen von Porcellan oder Fayance benutzt. Diese Farben werden um so schöner und reiner, je reiner die gerösteten Erze sind, je weniger sie Eisen und Nickel enthalten. Der reine böhmische und sächsische Zaffer dient auch zur Darstellung von Kobalt und seinen Verbindungen. *Fe.*

Safflor, auch Saflor (vielleicht von *flos*, die Blume, und Safran, wegen der gelben Farbe) *Saffranum*, *Carthame*, *Safflower*. Als Safflor kommen die wegen des darin enthaltenen rothen Farbstoffs in der Färberei benutzten Blumenblätter von *Carthamus tinctorius* in den Handel,

---

[1]) Mitscherlich's Lehrbuch. Berlin 1840. Bd. II, S. 140. — [2]) Lehrbuch. 5. Aufl. Bd. III, S. 650.

einer zu den Cynarocephaleen gehörenden Pflanze, welche in der Levante einheimisch sein soll und in Ostindien, Mexiko, Südamerika, auch in Europa, Frankreich, Spanien, Ungarn, wie in einzelnen Gegenden Deutschlands, namentlich in Thüringen angebaut wird. Nach dem Aufbrechen der Blüthen werden die Blumenblätter, am besten ohne Staubfäden und Kelchblätter gesammelt, worauf sie entweder unmittelbar getrocknet werden und so in den Handel kommen, oder nachdem sie zuerst durch Auswaschen mit Wasser von einem löslichen gelben Farbstoff befreit sind, worauf sie erst im Schatten getrocknet werden. Der Safflor kommt hauptsächlich aus Ostindien, so wie aus Alexandrien in den Handel; er findet sich entweder wie der ostindische, in kleinen runden flachen Brödchen vor, oder in losen Blättern, so namentlich der ägyptische. Er enthält zwei Farbstoffe, einen gelben in Wasser löslichen, nicht näher untersuchten Stoff, das Safflorgelb, und einen rothen Farbstoff, das Safflorroth oder Carthamin (s. d. Art.), welches in reinem Wasser unlöslich ist, aber in alkalischen Flüssigkeiten, auch in wässerigen kohlensauren Alkalien sich löst. Der Gehalt des Safflors an gelbem Farbstoff ist viel bedeutender als der an Carthamin, die Menge des letzteren wechselt von 0,3 bis 0,6 Proc.; der ägyptische und ostindische Safflor soll reicher daran sein als der europäische, und ist daher in demselben Verhältniss besser als dieser; der letztere enthält dagegen viel gelben Farbstoff. Salvétat[1]) hat acht verschiedene Sorten untersucht, ohne aber die Quelle, woher er bezogen ward, anzugeben.

100 Thle. Safflor enthalten:

Bei 20° C. entweichendes Wasser	6,0	6,0	11,5	4,5	4,8	6,0	8,0	11,4
Pflanzeneiweiss	3,8	3,0	4,0	8,0	1,7	4,0	4,0	1,5
Gelbe in kaltem Wasser lösliche Substanz, und darin lösliche Salze	27,0	26,0	30,0	30,0	26,1	26,0	20,0	24,0
Gelbe in kaltem Wasser unlösliche, in alkalischem Wasser lösliche Substanz	3,0	5,0	4,0	6,0	2,1	4,2	6,1	4,4
Carthamin	0,5	0,4	0,4	0,4	0,6	0,3	0,4	0,3
Extractivstoff	5,0	5,4	4,4	6,0	4,1	3,6	4,0	6,5
Wachsähnliche Substanz	1,0	0,8	0,8	1,2	1,5	0,7	0,6	0,6
Holzfaser	50,4	50,0	41,7	38,4	56,0	49,4	46,7	50,4
Kieselsäure	2,0	1,6	1,5	3,5	1,0	4,0	8,4	1,2
Eisenoxyd mit Thonerde und Manganoxyd	0,7	0,6	0,9	1,9	0,5	1,5	1,7	0,4

Der Kieselsäuregehalt ist hier zum Theil wohl durch anhängenden Sand bedingt.

Der gelbe Farbstoff wird nicht benutzt, der rothe Farbstoff giebt eine sehr schön rothe aber wenig dauerhafte Farbe, die in der Seiden- wie in der Baumwollenfärberei Anwendung findet (s. Carthamin). Nach Salvétat's Angabe hatte sich ein Mal beim Liegen von mit kohlensaurem Natron angefeuchteten Safflor bei höherer Temperatur Valeriansäure gebildet; es ist nicht gelungen, diese Bildung absichtlich einzuleiten oder nachzuweisen, aus welchem Product sie sich gebildet habe. *Fe.*

Safflorgelb s. unter Safflor.

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXV, p. 337; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLVI, S. 475.

Safflorit ist, nach A. Breithaupt, die orthorhombische Species, CoAs, welche sich von dem tesseral krystallisirenden Smaltit oder Speiskobalt mit gleicher Zusammensetzung durch ein etwas höheres specifisches Gewicht unterscheidet und zum Theil durch faserige bis stenglige Krystallbildung erkenntlich ist. Wenn auch die Krystallgestalten bisjetzt nicht genügend bestimmt werden konnten, so spricht ausser der Differenz des specifischen Gewichts der Dimorphismus des NiAs für die Geltung des Safflorits. *K.*

Saflorroth, Carthamin, s. d. Art. u. unt. Safflor.

Safran, Crocus[1]). Man versteht darunter die fadenförmigen Narben und einen Theil des Griffels von dem im Oriente wildwachsenden, in Oesterreich, Spanien, Frankreich u. s. w. gebauten Safran, *Crocus sativus*, Familie der *Irideae*. Sie sind 1 bis $1^1/_2$ Zoll lang, dünn, nach unten verschmälert, nach oben etwas verdickt, braunroth, an dem schmäleren Theile gelb, riechen stark gewürzhaft, fast betäubend, schmecken gewürzhaft bitter und färben den Speichel, so wie auch Wasser, Alkohol, fette und flüchtige Oele stark gelb. Von concentrirter Schwefelsäure werden sie indigblau, dann roth, zuletzt braun gefärbt. Wegen seines hohen Preises ist der Safran sehr der Verfälschung ausgesetzt, namentlich mit den jungen Blüthen gewisser Compositen, *Calendula*, *Carthamus* (Safflor) etc., die man jedoch bei genauer Betrachtung alsbald durch ihre verschiedene Gestalt oder Farbe erkennen kann.

Nach der Analyse von Bouillon-Lagrange und A. Vogel enthält der Safran: Aetherisches Oel mit Stearopten 7,5; Safrangelb 65,0; Wachs 0,5; Gummi 6,5; Eiweiss 0,5; Pflanzenfaser 10,0; Wasser 10,0.

Quadrat erhielt beim Verdunsten eines ätherischen Auszugs vom Safran einen gelblichen, fetten Körper, der, mit heissem Wasser behandelt, einen schneeweissen, bei etwa 48° C. schmelzenden Rückstand lieferte und in kochendem Alkohol zum Theil löslich war. Beim Erkalten des Alkohols schieden sich Krystalle aus, ein fetter Körper (Oelsäure?) blieb gelöst. Aehnliche Krystalle erhielt er auch durch directes Auskochen des Safrans mit absolutem Alkohol und Erkaltenlassen. Als Bestandtheil des Safrans führt Quadrat noch Traubenzucker und eine vielleicht eigenthümliche Säure an. Beim Verbrennen liefert der Crocus 8,9 Proc. Asche, welche Kali, Natron, Kalk und Talkerde, Chlor, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kieselsäure und Kohlensäure enthält.

Wp.

Safran der Metalle, *Crocus metallorum*. Früher bezeichnete man verschiedene mehr oder weniger gelb gefärbte Metallverbindungen der Farbe wegen als Safrane, wie Antimonsafran, Eisensafran u. a. m. (s. d. Art.).

Safrangelb, Polychroit, Safranin[2]), ist der Name des dem Safran eigenthümlichen Farbstoffs. Man erhält ihn, nach Bouil-

---

[1]) Bouillon-Lagrange u. Vogel, Annal. de chim. T. LXXX, p. 188; Trommsdorff's Journ. Bd. XXI, S. 1, 206. — Henry, Journ. de pharm. 1821. T. VII, p. 397. — Trommsd., N. Journ. Bd. VI, S. 2. 65. — Aschoff, Berl. Jahrb. 1818. Bd. XIX, S. 142. — Quadrat, Sitzungsber. d. Akad. d. Wissenschaft. zu Wien, (1851) Bd. VI, S. 543; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVI, S. 68; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1851, S. 532. — [2]) Literatur s. unter Safran.

lon-Lagrange und Vogel, wenn man den Safran mit Wasser auszieht, zum Extract verdampft, und dieses mit Alkohol behandelt, bei dessen Verdunstung es als eine harzartige, durchsichtige, rothgelbe, glänzende Masse zurückbleibt, welche einen angenehmen Geruch und bittern, pikanten Geschmack hat, und in Wasser leicht wieder löslich ist. Nach Henry enthält aber dies Safrangelb viel flüchtiges Oel, welches sich durch Destillation nur dann abscheiden lässt, wenn der Farbstoff zuvor an Alkali gebunden worden. Henry destillirt den Safran mit 8 Thln. einer gesättigten Kochsalzlösung und $1/2$ Thl. Kalilauge, das Oel geht über, der Farbstoff bleibt an das Kali gebunden und lässt sich durch eine Säure niederschlagen. Man erhält ihn auch ohne Destillation frei von Oel, wenn das alkoholische Extract des Safrans mit Wasser behandelt wird, welches den Farbstoff nebst dem Oel auflöst. Setzt man jetzt Alkali zu, so findet eine Scheidung statt, indem dasselbe den Farbstoff allein aufnimmt, welcher darnach mit einer Säure präcipitirt wird. Nach dem Trocknen ist er scharlachroth. Er löst sich in Alkohol leicht mit rothgelber Farbe, sehr schwer und mit rothgelber Farbe in Wasser. Auch von fetten und flüchtigen Oelen wird er aufgelöst.

Quadrat giebt einen andern Weg zur Darstellung des Polychroits an. Der Safran wird zuvörderst mit Aether vollständig ausgezogen, dann mit Wasser ausgekocht und das Decoct mit essigsaurem Blei niedergeschlagen. Den gewaschenen Niederschlag zersetzt man unter Wasser mit Schwefelwasserstoff, wäscht gut aus und kocht dann mit 40grädigem Alkohol. Beim Concentriren der alkoholischen Flüssigkeit scheiden sich zuerst Schwefelkrystalle ab. Die völlig eingetrocknete Masse wird in Wasser gelöst, filtrirt und wieder zur Trockne verdampft. Man erhält so ein morgenrothfarbiges, geruchloses Pulver, welches in Wasser und Alkohol mit gelber Farbe leicht, in Aether sehr schwer löslich ist und sich erst nach langer Zeit an der Luft und im Lichte verändert. Concentrirte Schwefelsäure färbt dasselbe blau, Salpetersäure grün, Salzsäure schwärzlich. Aus der verdünnten wässerigen oder alkalischen Lösung wird es von verdünnten Säuren in bräunlich rothen Flocken abgeschieden, die jedoch eine Veränderung erlitten haben. Alkalien erhöhen selbst in kleiner Menge die Löslichkeit des Farbstoffs in Wasser sehr. Sie gehen damit salzartige Verbindungen ein. Im concentrirten Zustande aber zersetzen sie denselben bei der Siedhitze des Wassers; man erhält bei der Destillation einen flüchtigen, öligen, neutralen Körper, welcher anders riecht als das Safranöl, und auf Wasser schwimmt, nach längerer Zeit aber in eine bräunliche Masse verwandelt wird, die im Wasser untersinkt. Bis 120° C. erhitzt, wird das Safrangelb schwärzlich braun, bei 150° C. rothglänzend, bei 180° C. unter Aufblähen rothbraun, bei 200° C. ist die Zersetzung vollständig. Die wässerige Lösung giebt mit basisch-essigsaurem Blei einen rothen, mit Kupferoxydsalzen einen grünen, mit Kalk- und Barytwasser einen gelben Niederschlag. Das Safrangelb enthält keinen Stickstoff. Die Zusammensetzung der bei 100° C. getrockneten Substanz entspricht der Formel $C_{20}\,H_{13}\,O_{11}$, die aus der wässerigen Lösung dargestellte Bleiverbindung enthält 1 Atom Bleioxyd.

Wp.

Safranin, syn. Safrangelb oder Polychroit.

Safranöl ist ein flüchtiges Oel, welches aus dem Safran durch Destillation mit Wasser gewonnen wird. Es besitzt eine gelbe Farbe, einen angenehmen Geruch und ist schwerer als Wasser. Nach längerer Zeit verwandelt es sich in eine weisse krystallinische Masse, welche auf Wasser schwimmt, und wovon auch schon bei der Destillation etwas mit übergeht. Nach Quadrat ist umgekehrt des Oel leichter, das weisse Verwandlungsproduct desselben aber schwerer als Wasser.

Wp.

Saftfarben nennt man in Wasser lösliche Farbstoffe, die daher auf einer Fläche aufgetragen, den Grund durchscheinen lassen (Gegensatz daher Deckfarben); sie dienen zum Illuminiren, zum Färben von Flüssigkeiten u. s. w. Die gewöhnlichste Saftfarbe ist das Saftgrün (s. d. Art.) (ein gemengtes Saftgrün aus indigschwefelsaurem Kali mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, die Lösung mit Saftgelb eingedickt); man hat sonst Saftgelb aus Wau und Avignonkörnern mit etwas essigsaurer Thonerde dargestellt, und rothe Saftfarben aus Carmin oder Cochenille, violette aus Fernambuk, blaue aus gelöstem Indigo u. s. w. *Fe.*

Saftgrün, *Succus viridis*, ist ein grünes Pflanzenpigment, eine Saftfarbe, welche aus den reifen Beeren des Kreuzdorns, *Rhamnus cathartica*, bereitet wird. Zerquetscht lässt man die Beeren ein paarmal aufkochen, presst die Flüssigkeit aus und dampft sie nach dem Absetzen und Coliren unter Zusatz von 2 Loth Alaun auf das Pfund vorsichtig zur Trockne ab. (Statt des Alauns kann man auch Potasche nehmen.) So erhält man eine dunkelgrüne, glänzende, extractähnliche Masse, die in Wasser und Alkohol löslich, in Aether, fetten und flüchtigen Oelen unlöslich ist, durch Säuren roth, durch Alkalien gelb wird.

Das Saftgrün dient als Wasserfarbe. *Wp.*

Sagapenum ist der Name eines Gummiharzes, welches aus dem Milchsafte einer in Persien vorkommenden Doldenpflanze, *Ferula Persica* W., gewonnen wird. Es bildet theils gelbweisse oder braunrothe Körner, theils zähe, klebrige, gelb- oder grünlich braune, etwas durchscheinende, leicht schmelzbare Massen, riecht und schmeckt nach Knoblauch und Pfeffer. Dieser Geruch rührt von einem flüchtigen Oele her, welches, nach Brandes[1]), durch Destillation mit Wasser aus dem Sagapenum erhalten wird. Es ist blassgelb, dünnflüssig, leichter als Wasser, in Alkohol und Aether leicht löslich und scheint ein Gemisch aus zwei Oelen zu sein, wovon das knoblauchartig riechende sich bald verflüchtigt mit Hinterlassung eines nach Terpentin und Campher schmeckenden Oels, das sich an der Luft rasch in ein durchsichtiges Harz verwandelt.

Ausser dem flüchtigen Oele enthält das Sagapenum noch Gummi oder Pflanzenschleim und verschiedene Kalksalze, hauptsächlich aber zwei Harze, wovon das eine in Aether löslich, das andere unlöslich ist. Letzteres ist braungelb, spröde, geruch- und geschmacklos, schmilzt leicht, löst sich in Alkohol, aber nicht in Terpentin- oder Mandelöl. Es ist ferner in Aetzkali löslich; unlöslich in Ammoniak.

Das in Aether lösliche Harz wiegt der Menge nach bedeutend vor. Es ist rothgelb, durchsichtig, zuerst weich, allmälig erhärtend,

---

[1]) Trommsdorff's N. Journ. II, [2.] S. 55; Repert. f. d. Pharm. Bd. VI, S. 374

zeigt den Geruch des Sagapenum, schmeckt anfangs milde, nachher unangenehm bitter, schmilzt beim Erhitzen und entzündet sich unter Aufblähen. Von Alkohol wird es leicht, von Terpentin- und Mandelöl schwer aufgelöst. Chlorwasser färbt das Pulver desselben beim Erwärmen grün und blau. Schwefelsäure giebt damit eine dunkelrothe Lösung, aus welcher Wasser eine violette Masse abscheidet. Von kochender Salpetersäure wird das Harz unter Bildung von Oxalsäure grösstentheils aufgelöst. Der Rückstand besteht aus einer gelben, spröden, bittern, leicht schmelzbaren, harzartigen Masse, die in Wasser schwer, in Alkohol, ätherischem und fettem Oele leicht löslich, in Aether unlöslich ist. Der in Salpetersäure lösliche Antheil des Sagapenumharzes wird durch Ammoniak in gelben Flocken niedergeschlagen, die sich im Uebermaass mit rother Farbe wieder auflösen. Chlorwasserstoffsäure wird in der Wärme von dem Harze blassroth, dann violett, beim Kochen braunroth gefärbt und hinterlässt eine blaue Substanz, die mit gleicher Farbe von Alkohol gelöst wird und mit Ammoniak eine gelbe, trübe Lösung giebt. Mit Aetzkali verbindet sich das Harz, ohne bedeutend davon gelöst zu werden, mit Ammoniak giebt es eine unklare Lösung. Nach Johnston[1]), hat das Sagapenumharz die Formel $C_{40}H_{29}O_9$. *Wp.*

Sagapenumöl s. Sagapenum.

Sagenit, syn. mit Rutil.

Sago ist ein Stärkmehl, welches auf den Inseln des Indischen Archipels, auf Madagaskar und in Guinea aus dem Marke des Stammes gewisser Palmenarten, als *Sagus Rumphii* W., *S. farinifera* Gärtn., *S. Ruffia* Jacq., *S. Raphia* P. B., *S. laevis* Jacq., *S. genuina* Labill etc., in China und Japan aber aus gewissen Cycadeen, als *Cycas circinalis* L. und *C. revoluta* L. gewonnen wird. Der zum Theil sehr dicke Stamm dieser Bäume wird gespalten, das darin befindliche Mark herausgenommen und auf Sieben mit Wasser gut durchgerührt. Das aus dem abgelaufenen Wasser sich absetzende Stärkmehl wird gewaschen, an der Luft halb ausgetrocknet, dann, um es zu körnen, durch passende Siebe gerieben, und endlich an freier Luft oder in Oefen bei einer Wärme von etwa 60° C. weiter ausgetrocknet, wobei die Körner mehr oder weniger hornartig hart und durchscheinend werden.

Man unterscheidet mehrere Sorten Sago. Weisser Sago bildet unregelmässige rein weisse Körner; rother Sago kommt in runden regelmässigen auf einer Seite braunrothen Körnern vor; brauner Sago bildet unregelmässig runde ungleich grosse braungraue, stellenweis hellere Körner; Perlsago gelbliche Körner von der Grösse eines Stecknadelknopfes etc. Die verschiedene Farbe der Sagosorten rührt entweder von mehr oder weniger sorgfältigem Auswaschen, oder von ungleicher Temperatur her, inhärirt auch vielleicht den sogenannten Tegumenten der Stärkekörnchen. Das specif. Gewicht der Sagosorten variirt von 0,670 bis 0,776. Die bei uns gebräuchlichen sind geruch- und geschmacklos. Mit kaltem Wasser in Berührung binden sie davon mehr oder weniger, quellen zu ihrem mehrfachen Volumen auf und werden gallertartig durchsichtig. Das Wasser nimmt etwas Chlornatrium

---

[1]) Lond. Edinb. and Dubl. Phil. Mag. 1840, Aug. 147; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXVI, S. 145.

auf und färbt sich ebenso wie der gequollene Sago selbst mit Jod blau. Unter dem Mikroskop bemerkt man, dass die äusseren Schichten der Stärkekörnchen, woraus der Sago besteht, meistens desorganisirt sind, in Folge der beim Trocknen angewandten Wärme. Der sogenannte deutsche Sago wird aus gewöhnlicher Weizen- oder Kartoffelstärke bereitet und auf gleiche Art gekörnt, wie der echte Sago. Er ist rein weiss, zum Theil halb durchscheinend, weniger hart und leichter zerreiblich. *Wp.*

Sahlit, Salit s. unter Augit und Diopsid.

Saigerbottich nennt man die in manchen Bierbrauereien vorhandenen Gefässe, in welche die in den Maischbottichen gahr gebrühete Maische übergeschlagen und ausgezogen wird.

Saigern, Absaigern. Das Saigern beruht darauf, dass man ein Gemenge von Körpern von verschiedener Schmelzbarkeit einer Temperatur aussetzt, bei welcher einer oder mehrere derselben schon flüssig werden, während die übrigen fest bleiben. Dadurch können die letzteren von den ersteren getrennt werden, wenn dabei keine neuen chemischen Verbindungen entstehen. So lässt sich das leicht schmelzbare Wismuth (s. d. Art.) von der Gangart und den weniger leicht schmelzbaren Erzen durch Erhitzen bis zum Schmelzen oder Absaigern trennen; durch den gleichen Process wird das Schwefelantimon (*Antimonium crudum*) von der Gangart und den Erzen getrennt (s. Bd. II. 1. S. 116); aus unreinem Bergzinn lässt sich durch Saigern reineres Zinn erhalten. Selbst aus chemischen Verbindungen lässt sich durch Saigern ein Theil des einen Bestandtheils zuweilen abscheiden, so wird aus Schwefelkies Schwefel (s. d. Art.) erhalten. Zuweilen kann ein für sich schwerer schmelzbarer Körper, um ihn von einem andern durch Absaigern trennen zu können, durch Zusatz eines dritten Körpers leichter schmelzbar gemacht werden. So schmilzt man silberhaltendes Kupfer mit Blei zusammen, um durch Absaigern das Silber mit dem Blei abfliessen zu machen, wobei das Kupfer dann frei oder nahe zu frei von Silber zurückbleibt.

In neuerer Zeit benutzt man diesen Weg freilich immer weniger, einmal, weil er durch grossen Brennmaterialaufwand und Abfall theuer wird, besonders aber weil eine Masse von Zwischenproducten, durch Oxydbildung und Verschlackung auftreten, welche nur auf umständlichem Wege zu gute gemacht werden können, wodurch Verlust unvermeidlich wird.

Das Verfahren beim Saigern des Kupfers ist folgendes. Silberhaltiges Schwarzkupfer wird mit Pochstempeln in Stücke zerschlagen und mit Blei, welches Silber enthält, jedoch noch zu arm ist, um das Abtreiben zu lohnen, und mit etwas Glätte in einem Krummofen eingeschmolzen. Man nennt dies das Frischen, Verbleien, *Refraichissage*, und beschickt der Art, dass man Frisch- oder Saigerstücke, *Pains de liquations*, von 3 bis $3\frac{1}{2}$ Ctr. Schwere mit ungefähr $\frac{3}{4}$ Ctr. Kupfergehalt und 18 Loth Silbergehalt in der Form von Scheiben von 2 Fuss Durchmesser und 3 bis $3\frac{1}{2}$ Zoll Dicke gewinnt. Es fallen dabei nur circa 6 Pfd. Schlacke pro Centner, wenn alles rasch eingeschmolzen wird. Man sticht die Frischstücke in metallene Formen ab und kühlt rasch in Wasser. Bei langsamerer Arbeit erhält man zu viel Schlacken. Das

Kühlen in Wasser ist nothwendig, weil sich sonst an der Oberfläche ein kupferreicheres, an der unteren Seite ein zu bleireiches Gemenge bildet.

Erfahrungsmässig darf der Silbergehalt nicht höher steigen als oben angegeben, wenn es gelingen soll, das Kupfer bis auf 1 Loth und darunter pro Centner zu entsilbern. Ist das zu Gebot stehende Kupfer und Blei zu arm an Silber, so wird erst ein Armfrischen gemacht, wobei man weniger Blei pro Centner Schwarzkupfer anwendet und das gewonnene Werkblei wird sofort nochmals mit silberhaltigem Kupfer zusammengeschmolzen, ein Reichfrischen gemacht.

Das Saigern wird auf einem eigenthümlichen Ofen, dem Saigerheerde, vorgenommen. Er besteht aus drei Mauern, den beiden Saigerbänken *aa* (Fig. 1) und der hohen Rückwand. Erstere sind mit zwei eisernen Platten, den Saigerscharten, belegt, welche gleichmässig der zwischen ihnen bleibenden Spalte von 2 bis 3 Zoll Weite zugeneigt sind. Diese Platten pflegen 3 Zoll dick und 18 Zoll breit zu sein. Unter der Spalte befindet sich die von hinten nach vorn geneigte, in der Mittellinie stark vertiefte, mit Eisen- oder Steinplatten belegte Saigergasse, welche in den davorgelegten Tiegel, die Bleigrube, mündet. Auf den Herd werden nun die Saigerstücke vertical so aufgestellt, dass ihr Mittelpunkt senkrecht über der Saigergasse liegt, durch einige zwischengesteckte Eisenstücke werden die Saigerstücke 3 Zoll von einander gehalten, um glühende Kohlen dazwischen schütten zu können. Dann stellt man um die Saigerstücke herum Eisenblechtafeln auf die Saigerscharten oder Eisengusstafeln, die an Ketten hängen und durch Krahne aufgezogen und herabgelassen werden können. Diese bilden einen beweglichen Kasten, der die Kohlen zusammenhält, womit die Saigerstücke umschüttet und erhitzt werden sollen, und können doch leicht entfernt werden, um beim Aufsetzen und Abnehmen der Saigerstücke nicht hinderlich zu werden. Wenn man Doppelöfen bauet, wie Fig. 2, spart man zwei Saigerbleche. Bei langsamem Anheizen fängt bald das silberhaltige Blei an auszufliessen; bei zu raschem Erhitzen würden die ganzen Saigerstücke schmelzen. Das Blei tropft in die Saigergasse, die man durch einige hineingeworfene Kohlen vorgewärmt hat, und läuft von dort in die Bleigrube, woraus es von Zeit zu Zeit mit eisernen Kellen ausgefüllt und in $1/4$ Ctr. schwere, zum Abtreiben geeignete Scheiben gegossen wird, wenn Reichfrischstücke abgesaigert werden. Das beim Absaigern von Armfrischstücken fallende Werkblei findet beim Reichfrischen Verwendung.

Fig. 1.

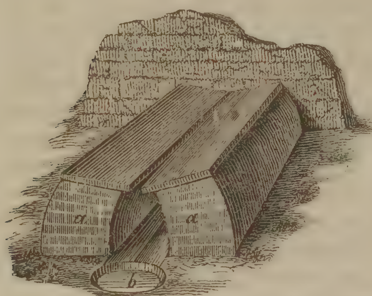
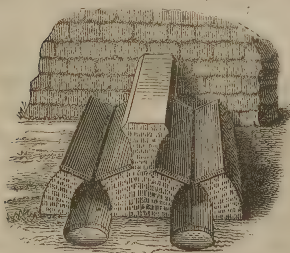


Fig. 2.



Nachdem ein grosser Theil des Bleies abgeflossen, kann die Hitze verstärkt werden, ohne dass man ein Zusammenschmelzen der Masse zu befürchten hätte, dennoch laufen nur höchstens $^5/_6$ des Bleigehaltes ab und die Saigerstücke bleiben mit schwammartiger Textur, röthlich grauer Farbe zurück; sie werden jetzt Kienstöcke genannt. In der Saigergasse haben sich aus Kupferoxydul und Bleioxyd Schlacken, Saigerdörner genannt, gebildet, die dort erstarren, noch silberhaltig sind und einem eignen Reductionsschmelzen, dem Dörnerschmelzen, unterworfen werden müssen.

Die Kienstöcke werden dann in einem eignen Ofen, dem Darrofen, der dem Saigerofen in seiner Sohle ähnlich, aber von Mauern umgeben ist, um die Hitze höher steigern zu können, stärker erhitzt, gedarrt, *ressuer*, wobei zuerst noch etwas Blei abfliesst, dann vorzüglich mit Kupferoxydul gemengte Glätte, die Darrrost genannt wird; dieser enthält auf 20 Thle. Bleioxyd etwa 1 Thl. Kupferoxydul. Die Kienstöcke, nun Darrlinge genannt, werden, nachdem diese Operation soweit als möglich getrieben, noch glühend aus dem Ofen gerissen und in Wasser abgelöscht, weil sich dann das Oxyd, womit sie ganz bedeckt sind, zum Theil von selbst löst, zum Theil leichter mit einem spitzen Hammer losgeschlagen werden kann. Dieser Abfall heisst Pickschiefer und enthält ungefähr auf 2 Thle. Kupferoxydul 1 Thl. Bleioxyd. Die Darrlinge enthalten im Centner noch $^1/_2$ bis 1 Lth. Silber und 9 bis 16 Pfd. Blei. Sie werden am besten in Flammöfen gar gemacht (s. Kupfer, Bd. IV, S. 702.)

Abstrichsblei, welches sehr reich an Kupfer, Nickel, Kobalt ist, pflegt man ebenfalls durch Saigerung zu reinigen, am besten wenn es statt Werkblei dem Schwarzkupfer, was durch Saigerung entsilbert werden soll, zugesetzt werden kann. *V.*

Sal, Salia. In früheren Zeiten wurden, wie überhaupt in den Wissenschaften namentlich in der Chemie, die verschiedenen Körper mit lateinischen Namen bezeichnet. Bei einigen Salzen haben sich solche empirische auf bestimmte Eigenschaften, Gewinnungsweise u. s. w. sich beziehenden Bezeichnungen, obgleich nicht mehr gewöhnlich, doch erhalten; wir stellen hier einige solcher zuweilen noch vorkommender Namen zusammen:

Sal acetosellae ist zweifach-oxalsaures Kali.
Sal alkali volatile siccum = kohlensaures Ammoniumoxyd.
Sal alkali minerale = kohlensaures Natron.
Sal alkali vegetabile = kohlensaures Kali.
Sal amarum = schwefelsaure Magnesia.
Sal aperitivum Fridericianum, Friedrichssalz = schwefelsaures Natron.
Sal auri philosophicum = zweifach-schwefelsaures Kali.
Sal catharticum = schwefelsaure Magnesia.
Sal cornu cervi, Hirschhornsalz = kohlensaures Ammoniumoxyd.
Sal de duobus = neutrales schwefelsaures Kali.
Sal digestivum Sylvii } = Kaliumchlorid.
Sal febrifugum Sylvii }
Sal duplicatum = einfach-schwefelsaures Kali.
Sal martis = krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul.
Sal microcosmicum = basisch-phosphorsaures Natron-Ammoniak.

Sal mirabile perlatum = neutrales phosphorsaures Natron.
Sal narcoticum vitrioli = Borsäure.
Sal polychrestum Glaseri s. Lamerianium s. Parisienne = einfach-schwefelsaures Kali.
Sal polychrestum Seignette = weinsaures Kali-Natron.
Sal secretum Glauberi.
Sal sedativum Hombergii = Borsäure.
Sal succini = Bernsteinsäure.
Sal tartari = kohlensaures Kali.
Sal urinae fixum s. fusibile s. nativum = basisch-phosphorsaures Natron-Ammoniak.

Sal armeniacum s. armoniacum, Salarmoniac, Armenisches Salz. Aelterer obsoleter Name für Salmiak.

Salamander. Der gewöhnliche Salamander, *Lacerta salamandra* L., secernirt in den Hautwärzchen eine weisse milchige Flüssigkeit von starkem, widerlichem Geruch und deutlich saurer Reaction, welche im frischen Zustande etwas dickflüssig ist, aber bald coagulirt; durch Weingeist erfolgt die Coagulation augenblicklich. Diese Flüssigkeit anderen Thieren unter der Haut eingeimpft, wirkt im hohen Grade giftig; bei Vögeln bringt sie zuerst heftige Convulsionen hervor, später erfolgt der Tod; bei Säugethieren zeigen sich die Convulsionen viel weniger heftig und die Zufälle verschwinden ohne tödtlichen Ausgang; eine Dosis des Giftes, welche hinreichte, um eine Taube in wenigen Minuten zu tödten, brachte bei einer Maus nur vorübergehende Krämpfe hervor. Der giftige Bestandtheil der in den Hautpusteln enthaltenen Flüssigkeit soll basischer Natur und in Alkohol löslich sein (Gratiolet et Cloëz[1]).
Fe.

Salamstein, syn. mit Corund (s. d. Art.).

Salangana-Schwalbe, *Hirundo esculenta.* Dieser Vogel soll die essbaren indianischen Vogelnester liefern, welche namentlich die Chinesen von den Küsten von Cochinchina, Java und von anderen Inseln des indischen Archipels beziehen. Sie verdanken, nach Virey[2]), ihren Ursprung den der Schwalbe zur Nahrung dienenden Polypen und Zoophyten. Nach Döbereiner bestehen die Nester aus einer eigenthümlichen Substanz thierischen Ursprungs, welche mit den Knochen der Knorpelfische Aehnlichkeit hat. Nach Mulder[3]) haben die Nester verschiedene Formen, gewöhnlich die Gestalt eines Löffels ohne Stiel; sie sind weiss oder wenig gefärbt und haben einen glasartigen Bruch; sie enthalten nach ihm 90 Proc. eines eigenthümlichen stickstoffhaltenden Körpers, von ihm Neossin genannt (s. d. Art. Bd. V, S. 530), ausserdem gegen 5 Proc. phosphorsaure Salze, etwas Fett und organische Substanz. *Fe.*

Salat. Die getrockneten Stängel mit den Blättern von Schnittsalat enthalten 23,8 Proc. Asche; darin nach Abrechnung von Kohle, Sand und Kohlensäure in 100 Thln.:

---

[1]) Compt. rend. de l'acad. T. XXXII, p. 592 et T. XXXIV, p. 729; Journ. für prakt. Chem. Bd. LVI, S. 468.
[2]) Journ. de pharm. Août 1836; Journ. f. prakt. Chem. Bd. IX, S. 247.
[3]) Nat. en Scheik. Août 1838, p. 172; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XVII, S. 59.

Phosphorsäure	9,4	Schwefelsäure	3,9	Kieselsäure	11,8
Chlornatrium	15,1	Eisenoxyd . .	2,8	Magnesia .	5,7
Kalk . . .	10,4	Kali . . .	22,4	Natron . .	18,5

(Griepenkerl[1]).

Salbe, *Unguentum*, *Onguent*, *Ointment*. Unter Salben versteht man gewisse Arzneimittel, welche äusserlich zu Einreibungen gebraucht werden. Sie bestehen entweder bloss aus Mischungen von flüssigem und festem Fett, sogenannte Fettsalben, oder enthalten ausserdem noch Harz oder Wachs, sogenannte Harz- und Wachssalben (*Cerata*). Diese Substanzen werden zusammengeschmolzen, wenn es nöthig ist, colirt und nachher entweder ohne weiteres zum Erstarren hingestellt, oder bis zum Erkalten gerührt (agitirt). Im letztern Falle werden die Salben gleichförmiger.

Die drei Arten von Salben dienen sehr häufig zur Aufnahme anderer fester oder flüssiger Arzneistoffe. Die Mischung mit diesen geschieht in Reibschalen von Porcellan, Steingut oder Serpentin. Metallene, namentlich kupferne Gefässe sind in der Regel nicht anwendbar, weil das Fett oder Harz leicht die Oxydation des Metalls begünstigt und einen Theil auflöst. Man hat darauf zu sehen, dass die Mischung gleichförmig werde. Um dies zu erleichtern, reibt man häufig die zuzusetzenden Substanzen vorher mit ein wenig Oel oder Wasser an, Extracte werden mit Wasser halb flüssig gemacht, Tincturen setzt man in kleinen Portionen unter fortwährendem Rühren mit dem Pistill hinzu. Wässerige Flüssigkeiten werden am besten portionsweise und unter starkem Rühren in dem Zeitpunkte zugemischt, wo die zuvor geschmolzene Salbe wieder zu erstarren anfängt. Durch ein wenig Seife wird die Mischung oft sehr erleichtert, doch ist dieser Zusatz nur dann gestattet, wenn er keine Zersetzung veranlasst. Einige Salben werden auf die Art bereitet, dass man das dazu dienende Fett mit vegetabilischen Substanzen digerirt, colirt und bis zum Erkalten rührt. Man hat auch vorgeschlagen, die Extraction der Vegetabilien durch Verdrängung zu bewirken. Dies muss natürlich in der Wärme geschehen, damit das Fett flüssig bleibe. Eine vorhergehende Anfeuchtung der Vegetabilien mit Alkohol soll vortheilhaft sein. Ueber die Bereitung der grauen Quecksilbersalbe vergl. d. Art. Quecksilbersalbe (Bd. VI, S. 790). Ranziges Fett ist zu Salben unbrauchbar. Einige gemischte Salben verändern sich leicht, so wird z. B. die rothe Quecksilbersalbe, welche aus Schweineschmalz und Quecksilberoxyd besteht, in kurzer Zeit durch Reduction des Oxyds grau, die weisse Quecksilbersalbe, welche weissen Präcipitat enthält, wird gelb. In solchen Fällen sind nur kleine, rasch zu verbrauchende Mengen anzufertigen oder man macht die Salbe jedesmal frisch. Die Aufbewahrung der Salben geschieht am besten an kühlen Orten; solche Salben, die flüchtige Substanzen, z. B. ätherische Oele, enthalten, werden in Gefässen mit gut schliessenden Deckeln aufbewahrt. *Wp.*

Salbei-Fermentoleum. Durch Gährung von Salvia pratensis (150 Pfund) mit Wasser, Destilliren und Cohobiren ward ein dunkelrothbraunes Fermentoleum (70 Gran) von unangenehmem Geruch und aromatischem Geschmack erhalten; es ist wenig löslich in

---

[1]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXIX, S. 360.

Wasser, mischt sich mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse, Kalilauge löst nur Spuren davon (Bley [1]).

Salbeiöl s. Salviaöl.

Salep, Saleb, Salab. Dies ist der Name der knolligen Wurzel gewisser Orchisarten, als Orchis Morio, O. mascula, O. coriophora, O. militaris, O. latifolia, O. maculata etc. Die Wurzel wird im Sommer gesammelt, wenn die vorigjährige Knolle abgestorben, die neue vollkommen ausgebildet ist. Nachdem sie gesäubert worden, taucht man sie einige Minuten in kochendes Wasser und trocknet sie hiernach. So bildet der Salep länglich runde oder handförmige, etwas plattgedrückte, hornartig zähe und durchscheinende, graugelbe Knollen von fadem Geschmack und schwachem, eigenthümlichem Geruch, welche sich schwer in ein schmutzig gelbes Pulver verwandeln lassen. Mit kaltem Wasser schwillt dies Pulver langsam zu einer voluminösen, halbdurchsichtigen Gallerte an, mit kochendem geschieht dies viel leichter. Ein Theil Salep kann 48 Thle. kochendes Wasser in einen dicken Schleim verwandeln. Durch Magnesia wird derselbe dicht und fest, Borax hat eine gleiche Wirkung [2]).

Nach Caventou und Lindley [3]) besteht der Salep grösstentheils aus Bassorin (Pflanzenschleim, Berzelius, Traganthstoff), mit ein wenig Stärke und Gummi, nach Mulder [4]) hingegen aus Pektinsäure. Nach Schmidt [5]) erkennt man im Salep unter dem Mikroskop deutlich Stärkmehlkörnchen oder doch einen granulösen, mit Jod sich bläuenden Zelleninhalt. Salepschleim, mit verdünnter Schwefelsäure digerirt, verflüssigt sich, die Stärke geht in Zucker und Gummi über, während die Zellenmembran einen Niederschlag bildet. Das Salepbassorin scheint nichts anderes zu sein, als eben diese, mit Wasser aufquellende Membran, die den Uebergang vom Gummi zur Holzfaser bildet. Gepulverter und bei 110° C. getrockneter Salep hinterliess 1,59 Proc. Asche, bestehend aus etwas kohlensaurem Kalk mit phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurer Magnesia. *Wp.*

Salhydramid s. Salicylimid.

Salia essentialia ist ein veralteter Ausdruck für gewisse, kalt bereitete Extracte. *Sal essentiale tartari* nannte man in älteren Zeiten die Weinsteinsäure.

Salicin. Ein stickstofffreier, in der Weidenrinde enthaltener Körper (daher sein Name von *Salix*, die Weide); von Leroux [6]) (1830) entdeckt. Formel: $C_{26}H_{18}O_{14}$. Das Salicin findet sich ausser in der Weidenrinde nach Braconnot's Angabe auch in einigen Pappelarten, dann in *Crepis foetida*, ferner in den krautartigen Spiraeen (Wicke, Buchner). Wicke nimmt an, dass überhaupt in allen den Pflanzen Salicin enthalten sei. welche bei der Destillation mit Wasser salicylige Säure geben; ob es hier als normal vorkommend anzusehen ist, oder ob es erst durch Zersetzung des darin enthaltenen Populins entstand, viel-

[1]) Archiv der Pharm. [2.] Bd. LI, S. 257. — [2]) Brandes Arch. Bd. I, S. 316. — [3]) Annal. de chem. et de pharm. T. XXXI, p. 337; Arch. d. Pharm. Bd. XXXIX, S. 178 ff. — [4]) Natuur en Schedkundig Archief 1837, p. 4; Bullet. des sciences phys. et natur. de Neerlande 1838, p. 35; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXVII, S. 283 ff. — [5]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LI, S. 29 ff. — [6]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XLIII, p. 440.

leicht selbst erst durch die Bearbeitung, muss für jetzt unentschieden bleiben, nachdem Piria gezeigt hat, dass Populin (Benzosalicin) bei Einwirkung von Basen zersetzt wird unter Bildung von benzoësaurem Salz und Abscheidung von Salicin, welches identisch mit dem in der Weidenrinde vorkommenden ist (s. Populin).

Wöhler [1]) fand Salicin auch in dem wässerigen Auszuge des Castoreums, und hier ist kaum zweifelhaft, dass es von der den Bibern als Nahrung dienenden Weidenrinde herstammt.

Das Salicin ist ein Glucosid, eine gepaarte Verbindung von einem Kohlenhydrat mit Saligenin (s. d. Art.).

Das Salicin wird aus Weidenrinde durch Auskochen mit Wasser dargestellt; nach Peschier [2]) wird die durch mehrstündiges Kochen mit Wasser und Coliren erhaltene Flüssigkeit mit basisch-essigsaurem Blei gefällt, das von dem voluminösen Niederschlag abgeschiedene Filtrat wird mit gepulverter Kreide gekocht, wodurch Zersetzung des überschüssig zugesetzten Bleiessigs, Abstumpfung der freien Essigsäure und Entfärbung der Flüssigkeit bewirkt wird. Letztere wird nun bis zur Syrupsconsistenz abgedampft und dieser Syrup mit 85procentigem Weingeist (von 0,845 specif. Gewicht) ausgezogen. Aus der filtrirten weingeistigen Lösung wird endlich durch Eindampfen das Salicin krystallisirt erhalten.

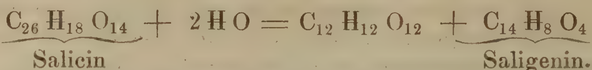
Eine andere von Duflos [3]) in Vorschlag gebrachte Darstellungsmethode führt bedeutend schneller zum Ziele. Nach derselben wird die wässerige Abkochung der Weidenrinde bis auf etwa das dreifache Gewicht der angewandten Rinde eingedampft und die so erhaltene Flüssigkeit einen Tag lang mit fein zerriebenem Bleioxyd in der Wärme digerirt; es werden hierdurch Gerbsäure, Gummi und Extractivstoffe, welche die Krystallisation hindern würden, niedergeschlagen, während die abfiltrirte Flüssigkeit das Salicin in Verbindung mit Bleioxyd enthält. Das Blei wird zuerst mittelst Schwefelsäure, zuletzt mittelst Schwefelwasserstoff entfernt und die nunmehr farblose Flüssigkeit zur Krystallisation eingedampft.

Das Salicin bildet farblose Krystalle, welche, nach einer Bestimmung von Schabus, dem rhombischen Systeme angehören; sie bilden eine Combination der Flächen $\infty \breve{P}$, $\infty \breve{P} \infty$, $\breve{P} \infty$; im brachydiagonalen Hauptschnitt ist $\infty P : \infty P = 139^0 12'$ und $\breve{P}\infty : \breve{P}\infty = 136^0 18'$; das Verhältniss der Hauptachse zu den Nebenachsen = 1 : 2,4938 : 0,9274. Die Eigenschaften des aus Weidenrinde dargestellten Salicins sind nicht wesentlich verschieden von denjenigen der aus Populin dargestellten Substanz. Piria fand das specifische Gewicht des ersteren = 1,4338, das des letzteren = 1,4257 bei 26° C.; nach demselben Forscher lösen 100 Thle. Wasser bei 11° C. 3,376 Thle. natürlichen und 3,299 Thle. künstlichen Salicins. Das Salicin ist bei 120° C. schmelzbar; über 200° C. erhitzt, zersetzt es sich. Biot und Pasteur [4]) haben beide Sorten Salicin auf ihr optisches Verhalten geprüft und dasselbe bei beiden gleich gefunden. Die Lösung lenkt die Polarisationsebene nach links ab und zwar um 10,3° für eine 517^{mm} lange Säule einer Lösung von 1,00848 specif. Gewicht, welche 2,78 Proc. Substanz enthält. Die Bestimmung wurde für den gelben Strahl vorgenommen.

---

[1]) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. LXVII, S. 360. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XLIV, p. 418. — [3]) Compt. rend. T. XVIII, p. 298. — [4]) Compt. rend. T. XXXIV, p. 606.

Das Salicin nimmt unter Umständen zwei Aequivalente Wasser auf und zerfällt damit in Traubenzucker und Saligenin:



$$\underbrace{C_{26}H_{18}O_{14}}_{\text{Salicin}} + 2HO = C_{12}H_{12}O_{12} + \underbrace{C_{14}H_{8}O_{4}}_{\text{Saligenin.}}$$

Diese Umwandlung kann durch mässige Erwärmung des Salicins mit verdünnten Säuren leicht bewerkstelligt werden. Der Eiweissstoff der Mandeln, das Emulsin, bringt diese Zersetzung zu Stande, ebenso wie es das Amygdalin zerlegt. Eine ähnliche Zerlegung scheint beim Durchgange des Salicins durch den Thierkörper stattzufinden; bei mässigen Gaben von Salicin hat man Saligenin im Harn vorgefunden, während der Zucker im Körper verbrannt wird. Zu gleicher Zeit im Harn auftretende Salicylige- und Salicyl-Säure sind wohl in secundärer Reaction durch Oxydation des Saligenins entstanden. Bei grösseren Gaben findet sich unverändertes Salicin im Harn. Lässt man Salicin unter Zusatz von doppelt-kohlensaurem Natron mit Bierhefe gähren, so erhält man ebenfalls Saligenin und Oxydationsproducte desselben, während der Zucker natürlich durch die Hefe weiter zersetzt wird [1]).

Die Umwandlung des Salicins in Zucker und Saligenin wird nach Städeler [2]), auch durch Speichel bewirkt. Wird Salicin bei einer Temperatur von 38° bis 40° C. einige Stunden mit frischem Speichel digerirt, die Flüssigkeit dann im Wasserbade eingedunstet und mit Aether behandelt, so erhält man beim Verdunsten des letzteren Saligenin und Traubenzucker. Städeler glaubt dieses Verfahren zur Darstellung des Saligenins als vortheilhaft empfehlen zu können. — Ein kalt bereiteter Auszug von gekeimter Gerste (Diastase) hatte nach mehrstündigem Digeriren bei 40° C. keine Spaltung des Salicins bewirkt.

Mit Kalihydrat geschmolzen, liefert das Salicin Oxalsäure- und Salicylsäure-Salz. Siedende Kalilauge greift es nicht an; es löst sich darin auf.

Mit Bleisuperoxyd oder Mangansuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure liefert das Salicin Ameisensäure und Kohlensäure, mit doppelt-chromsaurem Kali und Schwefelsäure erhitzt, erhält man diese beiden Säuren und ausserdem salicylige Säure.

Letztere wird auch gemengt mit vorherrschend Salicon erhalten, wenn man das Salicin für sich oder mit Aetzkalk der trockenen Destillation unterwirft; spätere Untersuchungen zeigten, dass Salicon identisch mit Phenylalkohol sei.

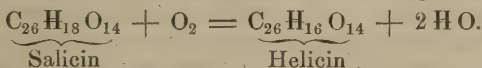
Mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, färbt sich das Salicin tief roth und löst sich in der Säure unter Bildung einer gepaarten Säure, welche Mulder [3]) Rufinschwefelsäure nennt. Die Säure bildet ein in Wasser leicht lösliches Kalksalz, und man benutzt diese Eigenschaften, um die überschüssige Schwefelsäure und das überschüssige Salicin zu entfernen. Im Kalksalz fand Mulder 42,50 Proc. Kohlenstoff, 4,18 Proc. Wasserstoff, 8,06 Proc. Kalk und 22,48 Proc. Schwefelsäure. Es bildet ein braunes zerfliessliches Pulver, das sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe löst. Auch das Silber-, Kupfer- und Quecksilbersalz dieser Säure sind löslich, das Bleisalz ist

---

[1]) Laveran und Millon, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XII, p. 145. Ranke, Journ. für prakt. Chem. Bd. LVI, S. 1. — [2]) Journ. für prakt. Chem. Bd. LXXII, S. 250. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXIII, S. 228.

hingegen unlöslich. Wird das Gemisch von Salicin und Schwefelsäure erhitzt, so erhält man neben der gepaarten Säure zugleich einen harzartigen Körper, welchen Mulder Olivin und Braconnot Rutilin nennt. Derselbe scheint unreines Saliretin (siehe dieses) zu sein.

Die Einwirkung der Salpetersäure auf das Salicin giebt je nach Concentration, Temperatur und Dauer der Reaction sehr verschiedene Producte. Vermeidet man Temperaturerhöhung und wendet eine sehr verdünnnte Salpetersäure an, so wirkt dieselbe schwach oxydirend. Unter Aufnahme von 2 Aeq. Sauerstoff, welche mit 2 Aeq. Wasserstoff Wasser bilden, wird das Salicin in Helicin umgewandelt:



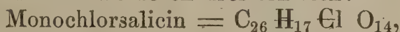
$$\underbrace{C_{26}H_{18}O_{14}}_{\text{Salicin}} + O_2 = \underbrace{C_{26}H_{16}O_{14}}_{\text{Helicin}} + 2\,HO.$$

Wird Salicin mit verdünnter Salpetersäure (1 Säure auf 10 Wasser) kurze Zeit mässig erwärmt, so geht dieselbe Reaction vor sich wie bei Einwirkung anderer verdünnten Säuren, nämlich Zerlegung in Zucker und Saligenin; gleichzeitig werden aber beide weiter oxydirt, wobei ersterer zersetzt wird, während sich aus letzterem salicylige Säure bildet, welche beim ruhigen Stehen sich abscheidet. Zur Darstellung der salicyligen Säure ist indessen dieser Weg nicht vortheilhaft.

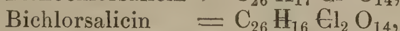
Erhitzt man Salicin mit Salpetersäure zum Sieden, so klärt sich die durch Tröpfchen von salicyliger Säure getrübte Flüssigkeit allmälig auf, und beim Erkalten scheiden sich Nadeln von Nitrosalicylsäure (siehe diese und Anilotinsäure) ab. Lässt man die Salpetersäure noch weiter wirken, so erhält man Pikrinsäure und endlich Oxalsäure (Piria).

Wird die Reaction der Chlorwasserstoffsäure auf das Salicin durch allmäligen Zusatz von chlorsaurem Kali unterstützt, so wird vierfach gechlortes Chinon (Chloranil) erhalten.

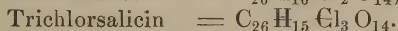
Chlorgas bildet mit dem Salicin ($C_{26}H_{18}O_{14}$) Chlorsubstitutionsproducte. Piria hat deren drei erhalten:



Monochlorsalicin $= C_{26}H_{17}Cl\,O_{14}$,



Bichlorsalicin $= C_{26}H_{16}Cl_2O_{14}$,



Trichlorsalicin $= C_{26}H_{15}Cl_3O_{14}$.

Das Monochlorsalicin, $C_{26}H_{17}ClO_{14} + 4$ aq., bildet lange seidenglänzende Nadeln von bitterem Geschmack, welche in Wasser und Alkohol, nicht aber in Aether löslich sind. Man erhält es unter Entwickelung von Salzsäuredämpfen, wenn man trockenes Salicin mit Chlorgas behandelt; es ist dann mit einer rothen harzigen Substanz gemischt, welche durch Aether zu entfernen ist. Suspendirt man einen Theil Salicin in vier Theilen Wasser und leitet Chlorgas durch das Gemisch, so löst sich das Salicin, und man erhält später einen krystallinischen Niederschlag von Monochlorsalicin. Das wie oben mit Aether behandelte Product wird durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol rein erhalten.

Das Bichlorsalicin, $C_{26}H_{16}Cl_2O_{14} + 2$ aq. oder $+ 5$ aq., bildet sich bei den oben angegebenen Verfahrungsweisen zugleich mit dem Monochlorsalicin. Die glänzenden Krystalle enthalten Krystallwasser, welches bei 100° C. entweicht. Es ist in Alkohol löslich, unlöslich in Aether und sehr schwer löslich in Wasser. Letzteres Verhalten wird nun zur Trennung beider Verbindungen benutzt.

Das Trichlorsalicin, $C_{26}H_{15}Cl_3O_{14} + 2$ aq., wird erhalten,

wenn man durch eine Suspension von Salicin in warmem Wasser Chlorgas leitet, wobei man zur Abstumpfung der gebildeten Salzsäure Marmorstückchen in die Flüssigkeit legt. Die Verbindung bildet gelbe Nadeln von bitterem Geschmack, welche bei 100° C. das Krystallwasser abgeben. Es ist ebenfalls in Aether unlöslich, in Alkohol löslich.

Die gechlorten Salicine schliessen sich in ihrem chemischen Verhalten ganz dem Salicin an. Ebenso wie dieses sich mit der Synaptase in Krümmelzucker und in Saligenin zerlegt, bilden die gechlorten Salicine Zucker und gechlortes Saligenin. Das Trichlorsalicin wird am schwierigsten zersetzt. — Mit verdünnten Säuren geben sie Traubenzucker und rothe harzige Zersetzungsproducte der gechlorten Saligenine. Wie das Salicin bei der trockenen Destillation salicylige Säure giebt, so bilden sich bei ähnlicher Behandlung der gechlorten Salicine auch Chlorsubstitute der salicyligen Säure.

Das Salicin verbindet sich mit Bleioxyd; die Verbindung Salicin-Bleioxyd, $4PbO.C_{26}H_{14}O_{10}$ (bei 100° C. getrocknet, Piria), wird erhalten, wenn man eine warme concentrirte, mit einigen Tropfen Ammoniakflüssigkeit versetzte wässerige Salicinlösung allmälig mit soviel basisch-essigsaurem Bleioxyd versetzt, dass noch ein Theil des Salicins unausgefällt bleibt; der voluminöse weisse Niederschlag, welcher nach dem Trocknen ein der Stärke ähnliches Ansehen darbietet, hat einen süsslich bitteren Geschmack und ist in Essigsäure und Kalilauge löslich. Andere Säuren zersetzen die Verbindung unter Abscheidung des Salicins. Die Zusammensetzung des Niederschlags ist indessen keine constante; die hierbei influirenden Umstände sind nicht genauer ermittelt worden.

Ausser zur Darstellung von Salicylverbindungen hat das Salicin hie und da auch in der Medizin als Fiebermittel, als Ersatz des Chinins, Anwendung gefunden. *Sf.*

Salicon nannte Stenhouse das bei der trockenen Destillation von Salicin mit Kalk neben salicylige Säure gebildete Product, was sich später als Phenylalkohol erwies.

Salicor wird die bei Narbonne durch Einäschern von Salicornia annua erhaltene rohe Soda genannt.

Salicornia annua u. herbacea. Zur Familie der Chenopodiaceen gehörende, am Meeresstrande und in der Nähe von Salzquellen wachsende krautartige Pflanzen, welche beim Einäschern eine kohlensaures Natron enthaltende Asche hinterlassen. Nach Stoltze[1]) enthalten 100 Thle. frische Pflanze 83,6 Wasser und 16,4 trockene Substanz, davon 4,1 Chlornatrium, 1,1 schwefelsaures Natron, 1,6 äpfelsaures (?) Natron, geringe Mengen schwefelsauren Kalk, Thonerde, phosphorsaures Natron, Eisenoxyd, Kieselsäure, 4,0 Faser, dann Eiweiss, Harz, Wachs und andere Substanzen.

Sprengel[2]) giebt an, dass 100 frische oder 14,0 trockene Pflanzen 5,2 Thle. Asche geben, welche aus 0,17 Kali, 3,67 Natron, 0,10 Kalk, 0,08 Magnesia, 0,12 Schwefelsäure, 1,02 Chlor, 0,01 Kieselerde, etwas Thonerde, Eisenoxyd und Kohlensäure bestand.

---

[1]) Berl. Jahrb. d. Pharm. 1816, Bd. XVII, S. 144. — [2]) Journ. f. techn. Chem. Bd. X, S. 61.

Göbel fand in den lufttrockenen alten Pflanzen aus der Kirgisensteppe 16,5 Proc. Asche; 100 Theile davon enthalten 75,5 lösliche Salze, nämlich 4,8 schwefelsaures Kali, 4,3 schwefelsaures Natron, 51,8 Chlornatrium, 3,7 freies und 4,5 kohlensaures Natron.

Salicyl ist der Name eines sauerstoffhaltigen Radicals, welches man in einer Anzahl von Verbindungen, die sich von Salicin ableiten lassen, angenommen hat. Für das Radical ward früher die Zusammensetzung $C_{14}H_5O_4$ angenommen; das Salicylsäureanhydrid, und das Hydrat der Säure wurden danach als Oxyd und Oxydhydrat dieses einbasischen Radicals betrachtet. Ferner kannte man ein Chlorid, ein Hydrür, ein Amid etc. — Nachdem in neuerer Zeit die zweibasische Natur der Salicylsäure (siehe bei dieser) durch Piria erkannt worden war, musste man in ihr ein zweibasisches Radical Salicyl, $C_{14}H_4O_2$, annehmen. Wenn hierdurch auch über die Natur einiger Salicylderivate (siehe Salicylsäure-Methyläther, Salicylaminsäure, Salicylimid) genügender Aufschluss ertheilt wurde, so war diese Betrachtungsweise doch auf Verbindungen nicht anwendbar, die als Derivate des Radicals $C_{14}H_5O_4$ betrachtet werden mussten. Aus mehreren Gründen lässt es sich indessen recht wohl vereinigen, eine Säure welche für sich als zweibasisch erscheint, in Bezug auf einige Reactionen und deren Producte doch als einbasisch zu betrachten, und hiernach kann die Annahme beider Radicale gestattet werden.

Die wichtigsten der Verbindungen des Salicyls sind:

a. Derivate des einbasischen Radicals $C_{14}H_5O_4$,
Salicylhydrür . . . $C_{14}H_5O_4 . H$,
Salicylchlorür . . . $C_{14}H_5O_4 . Cl$,
Salicyloxyd . . . . $(C_{14}H_5O_4)_2 . O$;

b. Derivate des zweibasischen Radicals $C_{14}H_4O_2$,
Salicylid . . . . . $C_{14}H_4O_2 . O_2$,
Salicylsäure . . . $H_2O_2 + C_{14}H_4O_2 . O_2$,
Salicylaminsäure . $HO, NH_2 . C_{14}H_4O_2 . O$,
Salicylimid . . . . $NH . C_{14}H_4O_2$. *Sf.*

Salicylaldehyd syn. **Salicylige Säure.**

Salicylamide. So lange die Salicylderivate als Verbindungen eines einbasischen Radicals betrachtet wurden, nahm man zwei neutrale Amide an: das Salhydramid, $C_{42}H_{18}N_2O_6$, und das Salicylamid, $C_{14}H_7NO_4$. Sobald indessen die zweibasische Natur der Salicylderivate erkannt war, lehrten in dieser Richtung angestellte Untersuchungen, dass das Salicylamid als Salicylaminsäure zu betrachten sei. Später wurde noch das Salicylimid, $C_{14}H_5NO_2$, dargestellt. Ausserdem erhielt man auch einzelne Substitutionsproducte: die Aethylsalicylaminsäure = $C_{18}H_{11}NO_4$, Benzoylsalicylaminsäure = $C_{28}H_{11}NO_6$, und das Benzoylsalicylimid = $C_{28}H_9NO_4$.

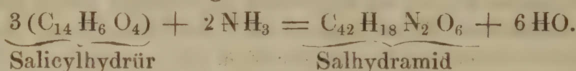
Das der zweibasischen Salicylsäure entsprechende neutrale Amid, $C_{14}H_8N_2O_2 = (2NH_2) . C_{14}H_4O_2$ oder $\left.\begin{matrix} H_4 \\ C_{14}H_4O_2 \end{matrix}\right\} N_2$, ist bis jetzt noch nicht dargestellt.

Salhydramid.

Hydrosalicylamid, Salicylimid, Spirimid, Azosalicylhydrür. Das Product der Einwirkung von Ammoniakgas auf Sali-

cylwasserstoff ist von Ettling[1]) und von Laurent[2]) untersucht. Empirische Formel: $C_{42}H_{18}N_2O_6$, Rationelle Formel: $(C_{14}H_6O_2)_3N_2$. Es wird erhalten, wenn man eine weingeistige Lösung des Salicylhydrürs mit Ammoniakgas sättigt; es scheidet sich beim Stehen in gelben Nadeln aus. Ebenso wird es direct durch Einleiten von Ammoniakgas in Salicylhydrür erhalten. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wird es gereinigt.

Das Salhydramid bildet sich hier aus Ammoniak und dem Salicylwasserstoff unter Abscheidung von Wasser:



$$\underbrace{3(C_{14}H_6O_4)}_{\text{Salicylhydrür}} + 2NH_3 = \underbrace{C_{42}H_{18}N_2O_6}_{\text{Salhydramid}} + 6HO.$$

Die in kaltem Wasser nicht, in kaltem Alkohol sehr wenig und in etwa 50 Theilen siedenden Alkohols zu einer alkalisch reagirenden Flüssigkeit löslichen Krystalle gehören, nach Laurent, dem triklinoëdrischen Systeme an. Die Neigung der Flächen $\infty', P : \infty P', = 117^0\ 30'$ von $0P : \infty', P = 103^0\ 30'$ und von $0P : \infty P', = 93^0\ 30'$. — Aus der heissen, weingeistigen Lösung lässt sich das Salhydramid als ein später krystallinisch erstarrendes Oel abscheiden. In der mit Ammoniak versetzten Lösung bewirkt Wasser keine Fällung.

Das Salhydramid schmilzt bei etwa 300° C. zu einer braunen Flüssigkeit; zugleich bildet sich eine geringe Menge eines weissen Sublimats.

Schwache Säuren und Alkalien lassen es in der Kälte unverändert. Beim Erwärmen wird es jedoch in Ammoniak und Salicylhydrür zerlegt und man erhält in dem einen Falle ein Ammoniumsalz und Salicylhydrür, im anderen Falle Ammoniak und ein Salicyligsäure-Salz.

Durch Schwefelwasserstoff wird das in weingeistiger Lösung befindliche Salhydramid zerlegt in Ammoniak, und ein Salicylhydrür, worin die Hälfte des Sauerstoffs durch Schwefel ersetzt ist: das Thiosalicol oder Sulfosalicylhydrür, $C_{14}H_6O_2S_2$; es bildet ein krystallinisches Pulver, verbindet sich mit den Alkalien und wird durch Eisenoxydsalze violett gefärbt. Man kennt Verbindungen, welche als Thiosalicol betrachtet werden können, worin Wasserstoff durch Brom vertreten ist (s. bromsalicylige und bibromsalicylige Säure S. 77). Es ist Bode[3]) nicht gelungen diese Verbindung darzustellen. Behandelte Bode eine alkoholische Lösung von Salhydramid mit Schwefelammonium, so erhielt er eine rothe Lösung, welche bei längerem Kochen gelbe Nadeln einer Verbindung $C_{42}H_{18}N_2O_4S_2$ absetzte. Sie kann als Salhydramid betrachtet werden, worin 2 Aeq. Sauerstoff durch 2 Aeq. Schwefel ersetzt sind. Die Verbindung ist in Alkohol löslich, nicht aber in Aether und Wasser. Alkalien und Säuren wirken beim Erhitzen zersetzend, letztere unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff.

Das Salhydramid absorbirt, nach Bode, 3 Aeq. = 23,9 Proc. Salzsäuregas und färbt sich dabei dunkelgrün. An feuchter Luft zerfällt die Verbindung in salicylige Säure und Salmiak. Auch Alkohol und Aether wirken zersetzend.

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXIX, S. 309; Bd. XXXV, S. 261.
[2]) Revue scientif. T. XVI, p. 393. — [3]) Dessen Inauguraldissertation, Göttingen 1857.

Das Salhydramid bildet mit einigen Metalloxyden und Ammoniak eigenthümliche, von Ettling dargestellte und auf ihre Zusammensetzung untersuchte Verbindungen, welche die Elemente der angegebenen Bestandtheile minus Wasser enthalten.

Die Bleiverbindung des Salhydramids scheint verschieden zu sein, je nachdem man eine mit Alkohol versetzte Lösung von essigsaurem Blei mit einer ammoniakalischen Lösung von Salhydramid vermischt, oder umgekehrt verfährt. Bei der ersteren Verfahrungsweise setzt sich allmälig ein gelbes Pulver ab; die zweite Methode giebt hellgelbe, beim Reiben elektrisch werdende Flocken. Die Zusammensetzung dieser Verbindung ist nicht ermittelt.

Eisenoxyd-Salhydramid-Ammoniak, $C_{42}H_{18}N_3O_3 . Fe_2O_3$. Diese Verbindung entsteht aus den Elementen von Salhydramid, Eisenoxyd und Ammoniak unter Abscheidung von Wasser: $C_{42}H_{18}N_2O_6 + Fe_2O_3 + NH_3 = C_{42}H_{18}N_3O_3 . Fe_2O_3 + 3HO$. Ihre rationelle Formel lässt sich nicht mit Sicherheit angeben; es lässt sich als Salhydramid ansehen, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff ersetzt ist durch ein Ferrammonium $NH(Fe_2)'''$, daher $C_{42}H_{17}[NH(Fe_2)''']N_2O_6$. Gerhardt nimmt 2 Fe = 3 fe an, und giebt als rationelle Formel $= C_{42}H_{15}fe_2(NH_3fe)N_2O_6$. Zur Darstellung dieser Verbindung versetzt man eine Lösung von Salhydramid mit soviel Ammoniak, dass Wasser darin keine Fällung verursacht, und andererseits eine Lösung von Eisenchlorid mit soviel Weinsteinsäure, dass sie durch einen Ueberschuss von Ammoniak nicht gefällt wird; durch Mischen beider Flüssigkeiten wird eine dunkelrothe Lösung erhalten, aus welcher sich nach kurzer Zeit die neue Verbindung als ein orangerother Niederschlag absetzt, der bei längerem Verweilen in der Flüssigkeit körnig wird. Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, beim Kochen mit Wasser wird sie allmälig zersetzt. In Weingeist löst sie sich mit dunkelrother Farbe; aus dieser Lösung fällt Wasser eine eisenreichere Verbindung, 29,5 Proc. Eisenoxyd enthaltend. Sehr verdünnte kalte Salzsäure lässt sie unverändert; indessen löst sie sich in mit Weingeist verdünnter Salzsäure. In concentrirter Salzsäure löst sie sich leicht auf und giebt mit Ferrocyankalium erst nach einiger Zeit einen Niederschlag von Berlinerblau. Wird die salzsaure Lösung erhitzt, so bildet sich Eisenchlorid, Salmiak und Salicylhydrür, welches letztere sich in Tröpfchen ausscheidet. Die Verbindung ist schmelzbar; über 100° C. erhitzt, giebt sie indessen weisse Dämpfe aus und hinterlässt zuletzt Kohlenstoffeisen.

Das Kupferoxyd-Salhydramid-Ammoniak, $C_{42}H_{18}N_3O_3 . 3CuO$, kann ebenso wie die Eisenverbindung als $C_{42}H_{17}(NHCu_3)N_2O_6$ oder $C_{42}H_{15}Cu_2(NH_3Cu)N_2O_6$ betrachtet werden. Sie wird durch Vermischen einer weingeistigen Lösung von Salhydramid mit einer ammoniakalischen Lösung von essigsaurem Kupferoxyd (essigsaurem Cuprammoniumoxyd) erhalten. Die grüne Flüssigkeit setzt allmälig atlasglänzende Schuppen der Kupferverbindung ab und entfärbt sich dabei. Sie sind in Wasser, Weingeist und Alkali unlöslich; aus der Lösung in verdünnten Säuren werden sie bei Neutralisation wieder gefällt. Beim Erwärmen mit concentrirteren Säuren oder Alkalien wird die Verbindung allmälig zersetzt und man erhält im ersteren Falle ein Ammoniumoxydsalz, ein Kupferoxydsalz und Salicylhydrür, im letzteren Falle Ammoniak, Kupferoxyd und salicyligsaures Alkali. Die Verbindung schmilzt beim Erwärmen, bei verstärkter Hitze destillirt ein später

krystallinisch erstarrendes braunes Oel über und zuletzt bleibt nur Kupferoxyd zurück. Schwefelwasserstoff wirkt allmälig zersetzend, indem sich Ammoniumsulfhydrat und Schwefelkupfer bilden.

Chlor und Brom bilden bei Einwirkung auf Salhydramid Substitutionsproducte, welche von Piria[1]) untersucht sind.

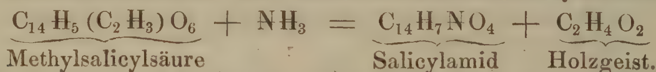
Tribromsalhydramid, Bromosamid, $C_{42} H_{15} Br_3 N_2 O_6$, wird aus dem Bromsalicylhydrür, $C_{14} H_5 Br O_4$, ganz so dargestellt wie das Chlorsubstitut und ist diesem in seinen Löslichkeitsverhältnissen und Zersetzungen ganz ähnlich.

Trichlorsalhydramid, Chlorazosalicylhydrür, Chlorosamid, $C_{42} H_{15} Cl_3 N_2 O_6$, entsteht auf dieselbe Weise aus Chlorsalicylhydrür, $C_{14} H_5 ClO_4$, wie das Salhydramid aus dem Salicylhydrür. Wird Chlorsalicylhydrür so lange mit trockenem Ammoniakgas behandelt, als sich noch Wasser bildet, so erhält man schliesslich eine gelbe harzige Masse, die aus absolutem Alkohol und wasserfreiem Aether umkrystallisirt, irisirende Schuppen der Verbindung giebt. Durch Wasser, worin es unlöslich ist, und wasserhaltigen Alkohol wird es beim Erwärmen allmälig zersetzt, ebenso durch concentrirte Säuren und Alkalien. Die Reactionen sind denjenigen des Salhydramids ganz analog.

Salicylaminsäure.

Salicylamid, Salicyl- und Wasserstoffazotür. Formel: $C_{14} H_7 N O_4$. Dieses Amid ist von Cahours[2]) zuerst dargestellt, später von Muspratt und Hofmann[3]) und Limpricht[4]) untersucht. Wird die Salicylsäure als einbasische Säure angesehen, so ist das Salicylamid ein primäres Amid: $\left.\begin{matrix} C_{14} H_5 O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$. Betrachtet man die Säure als eine zweibasische, so ist diese Verbindung Salicylaminsäure $= \left.\begin{matrix} NH_2 (C_{14} H_4 O_2)'' \\ H \end{matrix}\right\} O_2$ oder $HO . NH_2 . C_{14} H_4 O_3$.

Zur Darstellung von Salicylamid bringt man Gaultheriaöl (Methylsalicylsäure, s. unter Salicylsaure Salze und Bd. III, S. 404) mit etwa dem sechsfachen Volumen starken Salmiakgeistes unter öfterem Umschütteln zusammen. Man erhält zuletzt eine gelbbraune Lösung, welche beim Abdampfen zur Krystallisation Nadeln von Salicylaminsäure absetzt, die man aus heissem Wasser oder Alkohol umkrystallisirt:



$$\underbrace{C_{14} H_5 (C_2 H_3) O_6}_{\text{Methylsalicylsäure}} + NH_3 = \underbrace{C_{14} H_7 N O_4}_{\text{Salicylamid}} + \underbrace{C_2 H_4 O_2}_{\text{Holzgeist.}}$$

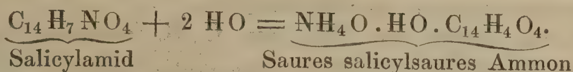
Selbst nach Behandeln mit Thierkohle sind dieselben noch etwas gelb gefärbt, ohne dass jedoch hierdurch ein Einfluss auf das Resultat der Elementaranalyse ausgeübt würde. Durch Erhitzen von saurem salicylsaurem Ammoniak konnte das Salicylamid nicht erhalten werden.

Die Salicylaminsäure reagirt sauer, ist indessen eine so schwache Säure, dass sie sich nicht direct mit Ammoniak zu verbinden, noch aus den Alkalicarbonaten die Kohlensäure auszutreiben vermag. Aus den Lösungen in diesen Flüssigkeiten krystallisirt sie beim Eindampfen unverändert. Sie ist in kaltem Wasser fast unlöslich. Bei vorsichtigem Er-

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXIX, p. 309. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. X, p. 349. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIII, S. 226. — [4]) Ebendas. Bd. XCVIII, S. 256 u. Bd. XCIX, S. 249.

hitzen schmilzt sie bei 132° C., siedet bei 270° C. und verwandelt sich in einen gewürzhaft riechenden Dampf, welcher sich zu glänzenden Blättchen der Säure verdichtet. Leitet man denselben über glühenden Aetzkalk, so erhält man Ammoniak, Anilin und Phenylalkohol. Rauchende Salpetersäure giebt ein Nitrosubstitut. Concentrirte Säuren und Alkalien bewirken durch Aufnahme von Wasser Umwandlung in saures salicylsaures Ammoniak:



$$\underbrace{C_{14}H_7NO_4}_{\text{Salicylamid}} + 2\,HO = \underbrace{NH_4O\,.\,HO\,.\,C_{14}H_4O_4}_{\text{Saures salicylsaures Ammon}}.$$

Von den salicylaminsauren Salzen sind nur wenige dargestellt worden. — Barytsalz, $BaO\,.\,C_{14}H_6NO_3$, Kalksalz, $CaO\,.\,C_{14}H_6NO_3$, Magnesiasalz, $MgO.C_{14}H_6NO_3$ und Strontiansalz, $SrO.C_{14}H_6NO_3$, sind in Wasser löslich und werden durch Behandeln der Säure mit einer Lösung oder Suspension der entsprechenden Oxydhydrate dargestellt. Bei 100° C. getrocknet haben sie die angegebene Zusammensetzung. Beim Eindampfen ihrer Lösung muss die Kohlensäure der Luft abgehalten werden, da dieselbe zersetzend wirkt. — Wird eine Lösung des Barytsalzes mit einer entsprechenden Menge schwefelsaurem Kali oder Natron zersetzt, so wird das salicylsaure Kali oder Natron als strahlig krystallinische Masse erhalten. — Das salicylaminsaure Kupferoxyd, bei 100° C. getrocknet $= CuO\,.\,C_{14}H_6NO_3$, wird aus der Lösung eines der vorigen Salze durch essigsaures Kupferoxyd in spangrünen mikroskopischen Nadeln gefällt. — Das salicylaminsaure Silberoxyd, $AgO\,.\,C_{14}H_6NO_3$, über Schwefelsäure getrocknet, wird durch Zersetzung eines löslichen Salicylaminsäure-Salzes mittelst salpetersaurem Silberoxyd erhalten. Es bildet einen grauweissen, nicht bemerkbar krystallinischen Niederschlag, welcher sich beim Kochen der Flüssigkeit schwärzt.

Die Salicylaminsäure ist isomer mit Benzaminsäure (Phenylcarbaminsäure), Anthranilsäure und Nitrotoluol (Schiff [1]).

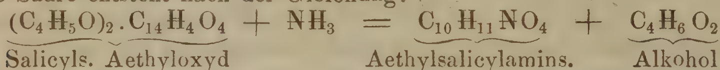
Nitrosalicylaminsäure, Nitrosalicylamid, Anylamid. Dieses von Cahours [2]) beschriebene Amid ist entsprechend der vorigen Verbindung als $NH_2\,.\,C_{14}H_3\,.\,(NO_4)\left.\begin{matrix}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$ zu betrachten. Man erhält sie auch auf ganz ähnliche Weise aus dem sauren nitrosalicylsauren Methyloxyd mittelst Ammoniak unter gleichzeitiger Bildung von Holzgeist. Das saure nitrosalicylsaure Methyloxyd löst sich indessen in Salmiakgeist viel schwieriger, als das saure salicylsaure Methyloxyd, und die Darstellung nimmt daher 2 bis 3 Wochen in Anspruch. Die Verbindung ist in heissem Wasser, Alkohol und Aether löslich. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet sie gelbe Nadeln, die bei vorsichtigem Erhitzen sublimirbar sind. Sie lösen sich leicht in Alkalien und werden durch Säuren aus dieser Lösung gefällt. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenoxydsalzen eine rothe Färbung. Beim Erwärmen mit concentrirteren Säuren oder Alkalien wird Ammoniak und Nitrosalicylsäure gebildet.

Salze sind von dieser Säure nicht bekannt.

---

[1]) Chem. Centralbl. 1857, S. 187. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. X, p. 352.

Aethylsalicylaminsäure: $C_{18}H_{11}NO_4 = HO.C_{18}H_{10}NO_3 = \left.\begin{matrix} NH.C_4H_5.C_{14}H_4O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$. Lässt man auf neutralen Salicylsäure-Aether oder besser auf salicylsaures Aethylmethyloxyd wässeriges Ammoniak in der Kälte einwirken, so erhält man nach einigen Tagen farblose Nadeln der Säure; schon nach einigen Stunden erhält man sie, wenn das Gemisch in einer zugeschmolzenen Röhre auf 100⁰C. erhitzt wird. Die Säure entsteht nach der Gleichung:



$$\underbrace{(C_4H_5O)_2.C_{14}H_4O_4}_{\text{Salicyls. Aethyloxyd}} + NH_3 = \underbrace{C_{10}H_{11}NO_4}_{\text{Aethylsalicylamins.}} + \underbrace{C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol}}$$

Sie löst sich in heissem Wasser, in Alkohol und in Aether, und kann aus der Lösung in letzteren in grösseren Krystallen erhalten werden. Sie schmilzt bei 110⁰ C., mit Wasser erhitzt aber schon beim Siedepunkte des letzteren, und erstarrt zu einer krystallinischen Masse. Bei stärkerer Hitze ist sie sublimirbar. Aus den Lösungen in erwärmter Kalilauge, Salzsäure und Salpetersäure scheidet sich die Aethylsalicylaminsäure beim Erkalten unverändert aus; aus der Lösung in Schwefelsäure beim Verdünnen mit Wasser. Die wässerige Lösung reagirt schwach sauer. Sie wird durch Eisenchlorid roth, durch Kupfervitriol grün gefärbt und durch ammoniakalisches essigsaures Blei gefällt.

Benzoylsalicylaminsäure, Salicylbenzamid: $C_{28}H_{11}NO_6 = HO.C_{28}H_{10}NO_5$ oder $\left.\begin{matrix} NH.C_{14}H_5O_2.C_{14}H_4O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$. Erwärmten Gerhardt und Chiozza[1]) äquivalente Mengen von Salicylaminsäure und Chlorbenzoyl, so erhielten sie die von ihnen als Benzoylsalicylamid bezeichnete Verbindung:



$$\underbrace{C_{14}H_7NO_4}_{\text{Salicylaminsäure}} + \underbrace{C_{14}H_5O_2.Cl}_{\text{Chlorbenzoyl}} = \underbrace{C_{28}H_{11}NO_6}_{\text{Benzoylsalicylamins.}} + HCl.$$

Auf dieselbe Weise ist sie auch von Limpricht (a. a. O.) dargestellt worden. Sobald die Masse nach der Reaction krystallinisch geworden ist, was durch einige Tropfen Alkohol oder Aether befördert werden kann, wird sie aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält beim Erkalten feine verfilzte Nadeln, die sich in den fixen Alkalien mit gelber Farbe lösen, von denselben jedoch leicht in Benzoësäure und Salicylaminsäure zersetzt werden. Die ammoniakalische Lösung giebt beim Eindampfen unveränderte Substanz; dieselbe kann auch durch stärkere Säuren daraus gefällt werden. Die Säure schmilzt leicht und wird erst nach einiger Zeit wieder fest. Benzoylchlorid bildet damit eine nicht näher untersuchte krystallinische Verbindung, welche leicht zersetzbar ist. — Das Silbersalz dieser Säure, AgO, $C_{28}H_{10}NO_5$, wird durch Fällung der ammoniakalischen Lösung der Säure mittelst salpetersaurem Silberoxyd als ein gelber Niederschlag erhalten; ebenso das Bleisalz mittelst Bleizuckerlösung; das durch Kupfervitriol gefällte Kupfersalz ist hellblau. Nur das Silbersalz ist von Gerhardt und Chiozza analysirt worden. Durch Chlorbenzoyl wird es unter Erwärmung angegriffen, es bildet sich Chlorsilber und eine harzige Substanz.

Cumylsalicylaminsäure, Cumylsalicylamid von Ger-

---

[1]) Compt. rend. T. XXXVII, p. 86; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVII, p. 296.

hardt und Chiozza (a. a. O.), $C_{34}H_{17}NO_6 = HO \,.\, C_{34}H_{16}NO_5 = NH.(C_{20}H_4O_2)(C_{14}H_4O_2)'' \atop H \big\} O_2$, wird ähnlich wie die vorige Verbindung aus Salicylaminsäure und Chlorcumyl dargestellt. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet sie haarfeine Nadeln, die sich ähnlich wie die vorige Verbindung verhalten.

Salicylimid.

Amid der Salicylsäure, $C_{14}H_5NO_2$; es ist ein secundäres Amid, das zweibasische Radical $C_{14}H_4O_2$ enthaltend, seine Formel daher: $\left.{C_{14}H_4O_2'' \atop H}\right\} N$. Dieses Salicylimid (nicht zu verwechseln mit dem früher auch so benannten Salhydramid) entsteht aus der Salicylaminsäure durch Ausscheidung von Wasser: $C_{14}H_7NO_4 = C_{14}H_5N_2 + 2\,HO$ (Limpricht a. a. O.).

Wird Salicylaminsäure so lange auf etwa 270° C. erhalten, bis ungefähr ein Viertel der Substanz sich verflüchtigt hat und die in der rückständigen Masse noch befindliche Säure durch kalten Alkohol ausgezogen, so erhält man gelbe mikroskopische Nadeln von Salicylimid. Sie sind unlöslich in heissem Wasser und sehr wenig löslich in Alkohol und Aether. Aus der gelben Lösung in ammoniakalischem Alkohol setzt es sich beim Verdunsten unverändert ab. Diese Lösung wird durch essigsaures Blei weiss, durch Silbersalpeter gelblich, durch Kupfervitriol grünlich gefällt und durch Eisenchlorid roth gefärbt. Das Salicylimid schmilzt bei 200° C. noch nicht.

Benzoylsalicylimid, $C_{28}H_9NO_4 = N.(C_{14}H_5O_2)(C_{14}H_4O_2)''$, wird ebenso aus der Benzoylsalicylaminsäure dargestellt, wie das Salicylimid aus der Salicylaminsäure. Es löst sich in etwa 1000 Thln. heissen Alkohols und krystallisirt daraus in kleinen gelblichen Nadeln.

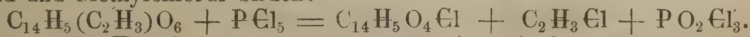
Sf.

Salicylamidsäure, Salicylaminsäure s. S. 68.

Salicylbenzoyl s. Benzosalicyl unter Salicylige Säure S. 75.

Salicylbromid, Salicylbromür s. unter Bromsalicylige Säure bei salicylige Säure, Abkömmlinge S. 76.

Salicylchlorid, Salicylchlorür, $C_{14}H_5O_4.Cl$. Dieses Chlorür von Salicyl, isomer mit dem Chorsalicylhydrür $[C_{14}(H_4Cl)O_4.H]$, wurde von Gerhardt[1]) durch Einwirkung von Phosphorperchlorid auf Methylsalicylsäure erhalten, wobei sich zugleich Phosphoroxychlorid und Methylchlorür bilden:



$$\underbrace{C_{14}H_5(C_2H_3)O_6}_{\text{Methylsalicylsäure}} + PCl_5 = \underbrace{C_{14}H_5O_4Cl}_{\text{Salicylchlorür}} + \underbrace{C_2H_3Cl}_{\text{Methylchlorür}} + PO_2Cl_3.$$

Da das Salicylchlorür nicht unzersetzt flüchtig ist, so muss das Product der Reaction zur Entfernung des Phosphoroxychlorids einige Zeit bei 160° C. erhalten werden. Es bleibt dann eine gelbliche, ölige, rauchende Flüssigkeit zürück, welche mit Wasser unter Erhitzung Salzsäure und Salicylsäure, mit Alkohol Salzsäure und Aethylsalicylsäure

[1]) Compt. rend., T. XXXVIII, p. 34.

bildet. Beim Erhitzen bildet sich als Hauptproduct eine rauchende Flüssigkeit, welche das Chlorür der Chlorbenzoësäure ist. *Sf.*

Salicylhydrür, syn. **salicylige Säure.**

Salicylid s. **Salicylsäureanhydrid.**

Salicylige Säure, Spiräaöl, Spirige Säure, Spiroylige Säure, Salicylwasserstoff, Salicylhydrür, Salicylaldehyd, Salicylol. Formel: $C_{14}H_6O_4$ (isomer mit Benzoësäurehydrat). Man betrachtet diese Verbindung entweder als salicylige Säure oder Salicyloxydhydrat $= HO \cdot C_{14}H_5O_3$ oder als Aldehyd der als einbasisch angenommenen Salicylsäure $= C_{14}H_5O_4 \cdot H$.

Das Salicylhydrür wurde zuerst von Pagenstecher [1]) (1832) aus den Blüthen der *Spiraea ulmaria* dargestellt und wurde auch später in anderen krautartigen Spiräen (*Sp. digitata*, *lobata* und *filipendula*) nachgewiesen [2]). In den staudigen und strauchartigen Spiräen findet es sich nicht. — Wicke [3]) hat es ferner in der Wurzel einer Synanthere der *Crepis foetida* in bedeutender Quantität nachgewiesen. Es findet sich in den auf Weiden und Pappeln lebenden Larven von *Chyrsomela populi* (Liebig, Schweitzer).

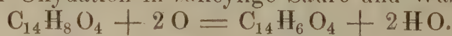
Zur Darstellung der salicyligen Säure aus den Blüthen der *Spiraea ulmaria* destillirt Pagenstecher die getrockneten Blüthen mit dem gleichen Gewicht Wasser. Das mit Kalkwasser gesättigte Destillat wird auf $^1/_3$ abgedampft, der Rückstand mit Schwefelsäure versetzt, und von neuem destillirt, das Destillat ein drittes Mal umdestillirt, und die Flüssigkeit von dem auf dem Boden der Vorlage befindlichen Oele abgehoben. Nach Ettling [4]) enthält dieses Oel neben salicyliger Säure noch einen mit dem Terpentinöl isomeren Kohlenwasserstoff und eine camphorartige Substanz, von welchen das Salicylhydrür mittelst Krystallisation bei — 18° bis 20° C. getrennt werden kann.

Einfacher ist die Vorschrift von Löwig und Weidmann [5]), wonach man das erste Destillat mehrmals mit Aether schüttelt, die ätherische Lösung mit Kalilauge behandelt, die alkalische Lösung von salicyligsaurem Kali mit Phosphorsäure sättigt und durch Destillation das Salicylhydrür gewinnt. Hierbei wird indessen ein Theil des Salicylhydrürs in Salicylsäure verwandelt, welche zuletzt in Nadeln sublimirt.

Diese Vorschrift ist von Löwig [6]) dahin abgeändert worden, dass man das mit Kali oder Potasche neutralisirte Destillat unter Abhaltung der Luft bis fast zur Trockne verdampft und den Rückstand mit Phosphorsäure destillirt.

Eine bessere Ausbeute als die Spiräablüthen giebt das Saligenin welches bei der Oxydation in salicylige Säure und Wasser zerfällt:

$$\underbrace{C_{14}H_8O_4}_{\text{Saligenin}} + 2\,O = \underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Salicylige Säure}} + 2\,HO.$$



Statt dessen nimmt man am besten sogleich das Salicin (Piria) oder das Weidenrindenextract der Pharmacopöen [7]). Man mischt 3 Thle. Salicin innig mit ebensoviel saurem chromsauren Kali und giebt das Gemenge

---

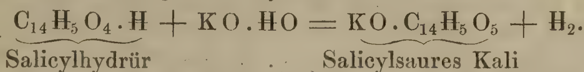
[1]) Buchner's Repertor. Bd. LI, S. 337 u. Bd. LXI, S. 364. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIII S. 275. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCI, S. 374. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXV, S. 241. — [5]) Pogg. Annal. Bd. XLVI, S. 57. — [6]) Dessen Lehrb. Bd. II, S. 747). — [7]) Wöhler, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXIX, S. 121.

mit 20 Thln. Wasser in eine tubulirte Retorte. Fügt man nun allmälig $4^1/_2$ Thl. concentrirte Schwefelsäure zuvor mit der dreifachen Wassermenge verdünnt zu, so findet bald Reaction unter Entwickelung von Kohlensäure statt und die Flüssigkeit färbt sich grün. Nach beendigter Gasentwickelung wird der Inhalt der Retorte erwärmt und so lange abdestillirt, als Oeltröpfchen mit übergehen. In der Vorlage sammelt sich der grösste Theil der salicyligen Säure auf dem Boden an; aus der darüber befindlichen wässerigen Lösung, welche als Zersetzungsproduct des neben Saligenin aus dem Salicin entstehenden Zuckers auch Ameisensäure enthält, kann das Salicylhydrür durch Schütteln mit Aether ausgezogen werden. Auch kann man aus dieser Lösung den grössten Theil des Salicylhydrürs durch Sättigen mit Kochsalz ausscheiden (Schiff). Der Rückstand in der Retorte besteht aus Chromalaun und einer wahrscheinlich durch secundäre Reaction entstandenen harzigen Substanz. Ettling erhielt aus 250 Grm. Salicin etwa 60 Grm. salicylige Säure, die Theorie verlangt 147 Grm. — Bei Anwendung von Weidenrindenextract ist das Verfahren das gleiche.

Nachdem das Präparat durch Binden an ein Alkali und Destilliren der concentrirten Salzlösung mit verdünnter Schwefelsäure gereinigt worden, wird es über Chlorcalcium rectificirt.

Man erhält auf diese Weise eine farblose, an der Luft indessen bald braunroth werdende Flüssigkeit von brennendem Geschmack und bittermandelölähnlichem aber rauchartigem Geruch, welche bei 182° bis 185° C. (Ettling), bei 196° C. (Piria) siedet und farblos übergeht. Sie besitzt bei 13°,5 C. ein specif. Gewicht von 1,175; das specif. Gewicht ihres Dampfes ist = 4,276 (Piria). — In Alkohol und Wasser ist sie löslich. Die Lösung wirkt nicht auf das polarisirte Licht; sie giebt, nach Dolfuss, noch bei 572000facher Verdünnung mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Die salicylige Säure brennt mit russender Flamme; bei — 18° bis 20° C. wird sie fest und bildet dann grössere Krystalle.

Eine Reihe von Umsetzungen weisen darauf hin, die salicylige Säure in demselben Verhältniss zur Salicylsäure stehend zu betrachten, wie die acetylige Säure (Aldehyd) zur Essigsäure. Ihre Entstehungsweise aus dem Saligenin, welches als der Alkohol der Salicylgruppe betrachtet wird, ist schon ganz ähnlich der Darstellung des Aldehyds aus dem Weingeist; und sie wird deshalb als Salicylaldehyd, $C_{14}H_5O_4 . H$, angesehen. Demnach verwandelt sie sich beim Erhitzen mit Kali unter Wasserstoffentwickelung in Salicylsäure:

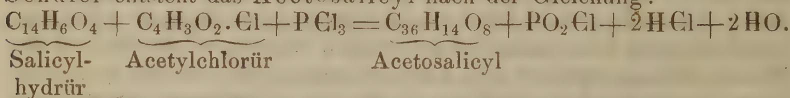


$$\underbrace{C_{14}H_5O_4 . H}_{\text{Salicylhydrür}} + KO . HO = \underbrace{KO . C_{14}H_5O_5}_{\text{Salicylsaures Kali}} + H_2.$$

Ebenso durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure; sie verbindet sich mit den zweifach-schwefligsauren Alkalien; sie reducirt in alkalischer Lösung das Kupferoxyd zu Kupferoxydul, indem sich der Sauerstoff des Oxyds mit der salicyligen Säure zu Salicylsäure verbindet; sie reducirt Silber und Platin aus ihren Salzen, besonders beim Erwärmen; alles Reactionen, welche die salicylige Säure als Aldehyd charakterisiren. — Von anderen Zersetzungsproducten sind noch zu erwähnen: die Substitute, welche Chlor, Brom, Jod und starke Salpetersäure geben (s. unten); das Zersetzungsproduct mit Ammoniak oder Ammoniumsulfhydrat (s. Salhydramid S. 65). Beim Behandeln mit

rauchender Salpetersäure giebt sie Kohlensäure und Pikrinsäure. — Salpeterschwefelsäure bildet ein Gemenge verschiedener Nitrosubstanzen. Wird der Dampf der salicyligen Säure über glühendes Platin, Aetzkalk oder Aetzbaryt geleitet, so sammelt sich eine harzige Substanz in der Vorlage. — Der Rückstand von der Erhitzung mit Aetzkalk oder Baryt giebt mit Wasser destillirt ein Oel, welches zu Nadeln erstarrt und dem Benzin ähnlich riecht. Chlorsaures Kali und Salzsäure bildet Perchlorchinon (Chloranil). (Siehe ferner: Salicyligsaures Kali und salicyligsaures Kupferoxyd.)

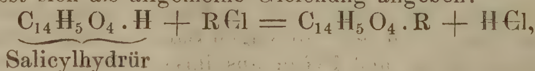
Die Einwirkung des Chloracetyls auf salicylige Säure ist von Cahours[1]) und von Schüler[2]) gleichzeitig aber mit nicht übereinstimmenden Resultaten untersucht worden. Wird, nach Schüler, eine Mischung von salicyliger Säure mit Chloracetyl und einigen Tropfen Wasser versetzt, so geht die Farbe der Flüssigkeit von grün und roth ins Braune über und auf weiteren Zusatz von Wasser scheidet sich die salicylige Säure ab. Werden beide Substanzen zusammen erhitzt, so entsteht eine schmierige braune Masse, aus welcher Weingeist nichts Krystallinisches auszieht. Fügt man indessen zu einer Mischung beider Substanzen einige Tropfen Phosphorchlorür oder etwas phosphorige Säure, so tritt im ersten Falle sogleich, im letzteren viel langsamer, Bildung von Krystallen ein. Die aus heissem Weingeist umkrystallisirte Verbindung bildet lange weisse Nadeln. Diese sind Acetosalicyl $C_{36}H_{14}O_8$ oder $C_{18}H_7O_4 = C_{14}H_4O_2 . C_4H_3O_2$. Nach Schüler entsteht das Acetosalicyl nach der Gleichung:



$$\underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Salicyl-hydrür}} + \underbrace{C_4H_3O_2 . Cl}_{\text{Acetylchlorür}} + PCl_3 = \underbrace{C_{36}H_{14}O_8}_{\text{Acetosalicyl}} + PO_2Cl + 2\,HCl + 2\,HO.$$

Das Acetosalicyl, von Schüler, ist in Wasser nicht, in kaltem Weingeist schwer, in Aether und heissem Weingeist leicht löslich. Verdünnte Säuren und Alkalien lassen es intact. Die weingeistige Lösung giebt mit Eisenchlorid keine violette Färbung. Warme concentrirte Schwefelsäure oder concentrirte Chlorzinklösung lösen das Acetosalicyl unter Bildung von salicyliger Säure; die mit Baryt gesättigte Flüssigkeit giebt die Reaction mit Eisenchlorid. Chromsäure bildet ebenfalls salicylige Säure. Concentrirte Salpetersäure bildet Pikrinsäure. Salzsäure und chlorsaures Kali bilden ein gechlortes Chinon (kein Chloranil). Phosphorchlorür ist ohne Einwirkung.

Cahours[3]) erhielt aus Salicylwasserstoff und (unreinem?) Chloracetyl eine Verbindung, welche er auch Acetosalicyl nennt, die nach ihm ähnliche Eigenschaften, wie das Acetosalicyl von Schüler hat, aber eine andere Zusammensetzung. Er hat weiter noch eine Reihe dem Acetosalicyl analoger neutraler Verbindungen dargestellt durch Einwirkung der entsprechenden Chloride auf salicylige Säure. Für ihre Bildung lässt sich als allgemeine Gleichung angeben:



$$\underbrace{C_{14}H_5O_4 . H}_{\text{Salicylhydrür}} + RCl = C_{14}H_5O_4 . R + HCl,$$

Diese Verbindungen, in denen R Acetyl, Benzoyl und andere

---

[1]) Compt. rend. T. XLIV, p. 1252. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXII, S. 250 — [3]) Compt. rend. T. XLIV, p. 1252; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LII, p. 189; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVIII, p. 312.

Radicale bezeichnet, lassen sich betrachten entweder als Radicalsalicylüre $C_{14}H_5O_4 . R$ oder als salicyligsaure Radicaloxyde $RO . C_{14}H_5O_3$.

Acetosalicyl, $C_{18}H_8O_6 = C_{14}H_5O_4 . C_4H_3O_2$, isomer mit Cumarinsäure und mit wasserfreier Benzoë-Essigsäure. — Gleiche Volume Salicylhydrür und Chloracetyl mischen sich bei gewöhnlicher Temperatur ohne auf einander einzuwirken. Wird jedoch das Gemisch in einer zugeschmolzenen Röhre auf 100° C. erhitzt, so verdickt es sich, und entwickelt reichlich Salzsäuregas. Bei langsamer Abkühlung gesteht der Inhalt des Rohrs zu einer aus langen Nadeln bestehenden Krystallmasse, welche, zwischen Löschpapier ausgepresst und mehrmals aus heissem Alkohol umkrystallisirt, vollkommen farblos erhalten werden können. Die Krystalle sind in kaltem Alkohol und in Aether nur wenig löslich. Bei der Einwirkung von Chlor, Brom oder rauchender Salpetersäure entstehen gut krystallisirende Substitutionsproducte. Die Verbindung ist sublimirbar und so stabil, dass sie bei dunkeler Rothgluth über Aetzbaryt destillirt werden kann, ohne Zersetzung zu erleiden.

Anisosalicyl: $C_{30}H_{12}O_8 = C_{14}H_5O_4 . C_{16}H_7O_4$. Das Anisylchlorür, $C_{16}H_7O_4 . Cl$, wirkt ebenfalls erst bei erhöhter Temperatur auf das Salicylhydrür ein und giebt zur Entstehung einer krystallinischen Verbindung Veranlassung, welche, wie das Acetosalicyl gereinigt, in farblosen, durchscheinenden, leicht zerreiblichen Prismen erhalten wird. Dieselben sind kaum in Wasser, ziemlich in Alkohol und Aether löslich. Längeres Kochen mit concentrirter Kalilauge verändert die Verbindung nicht.

Benzosalicyl, $C_{28}H_{10}O_6 = C_{14}H_5O_4 . C_{14}H_5O_2$, isomer mit Benzoësäureanhydrid. Diese Verbindung ist das am längsten bekannte Glied der ganzen Reihe. Es wurde nämlich bereits von Ettling[1]) neben anderen Producten bei der trockenen Destillation des salicyligsauren Kupferoxyds erhalten und als Parasalicyl oder Spirin beschrieben. Aus dem dickflüssigen Product der Destillation des salicyligsauren Kupferoxyds setzt sich die Verbindung krystallinisch ab; das noch in der öligen Flüssigkeit (Salicylhydrür, Phenylhydrat) Gelöste, bleibt beim Schütteln mit Kalilauge in weissen Flocken zurück. — Cahours hatte schon früher[2]) gezeigt, dass das Product der Einwirkung des Benzoylchlorids auf Salicylhydrür mit Ettling's Parasalicyl identisch sei, und seine neuere Untersuchung hat seine früheren Angaben bestätigt.

Das Benzosalicyl ist in Wasser unlöslich, löst sich indessen in Alkohol und in Aether, woraus es in vierseitigen Prismen anschiesst. Es schmilzt bei 124° C. und sublimirt bei 180° C.; die geschmolzene Substanz erstarrt beim Erkalten krystallinisch. — Alkalien und Schwefelsäure lassen es unverändert; rauchende Salpetersäure bildet Pikrinsäure; Chlor und Brom lassen krystallinische Verbindungen entstehen.

Cumosalicyl, $C_{34}H_{16}O_6 = C_{14}H_5O_4 . C_{20}H_{11}O$, bildet sich bei Einwirkung von Cumylchlorür $C_{20}H_{11}O_2 . Cl$ auf Salicylhydrür bei 100° C. und wird wie die vorhergehenden Verbindungen gereinigt. Das Cumosalicyl ist unlöslich in kaltem, wenig löslich in kochendem Wasser; löslicher ist es in Alkohol, sehr leicht löslich in Aether. Es

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIII, S. 77. — [2]) Compt. rend. T. XXXII, p. 62.

schmilzt zu einer farblosen, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit. Selbst Schmelzen mit Aetzalkalien bewirkt keine Zersetzung. — Chlor, Brom und rauchende Salpetersäure bilden krystallinische Substitute.

Cyanosalicyl, $C_{16}H_5NO_4 = C_{14}H_5O_4 . Cy$, isomer mit Isatin. — Lässt man Bromcyan in alkoholischer Lösung auf salicyligsaures Kali reagiren, so setzen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur Krystalle von Bromkalium ab und der Alkohol hinterlässt beim Eindunsten krystallinische Blättchen von Cyanosalicyl. Die Verbindung verhält sich wie eine schwache Base und ist fähig sich mit Säuren zu verbinden.

Succinosalicyl wird bei Einwirkung von Succinylchlorür auf Salicylhydrür in Nadeln krystallisirt erhalten. Aetzkali wirkt ebenfalls nicht verändernd darauf ein.

Tolusalicyl, $C_{30}H_{12}O_6 = C_{14}H_5O_4 . C_{16}H_7O_2$. Toluylchlorür, $C_{16}H_7O_2 . Cl$, wirkt bei 100° C. unter Salzsäureentwickelung heftig auf Salicylhydrür ein und bildet eine braune Krystallmasse, welche man zwischen Löschpapier auspresst, erst mit Kalilauge dann mit heissem Wasser auszieht und den Rückstand mehrmals aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Bei langsamem Erkalten der alkoholischen Lösung kann das Tolusalicyl in grossen Krystallen erhalten werden. In Bezug auf Löslichkeitsverhältnisse und Stabilität gleicht es ganz den übrigen Verbindungen. — Es bildet krystallisirte Chlor-, Brom- und Nitro-Substitute.

Bei Einwirkung von Anilin auf salicylige Säure erhielt Schischkoff[1]) das Salicylanilid, $C_{26}H_{11}NO_2 = C_{14}H_6O_4 + C_{12}H_7N - 2HO$, in gelben, bei 100° C., schmelzenden Krystallen, die sich leicht in Alkohol lösen und durch Säuren und Alkalien in salicylige Säure und Anilin zersetzt werden. Die Verbindung ist mit Benzanilid isomer.

Abkömmlinge der salicyligen Säure.

Bromsalicylige Säure, $C_{14}H_5BrO_4 = C_{14}H_4BrO_4 . H$; früher für Salicylbromür, $C_{14}H_5O_4 . Br$, gehalten. — Bringt man Brom mit Salicylhydrür zusammen, so erwärmt sich das Gemenge, es entweicht Bromwasserstoffgas und man erhält eine beim Erkalten krystallinisch erstarrende Masse von bromsalicyliger Säure; am besten wendet man hierbei Bromdampf an, welcher mit dem Salicylhydrür geschüttelt wird[2]). Beide Substanzen können auch in weingeistiger Lösung zusammengebracht und diese dann mit Wasser verdünnt werden[3]). Die Eigenschaft der Säure, in Wasser kaum löslich zu sein, kann auch zur Darstellung derselben benutzt werden, indem man sie aus der wässerigen Lösung der salicyligen Säure mittelst Brom ausfällt. Die Verbindung ist in Weingeist und Aether löslich und krystallisirt daraus in verfilzten farblosen oder gelblichen Nadeln, die dem quadratischen Systeme angehören, einen benzoëartigen Geruch besitzen, schmelzbar und sublimirbar sind und auch mit den Wasserdämpfen unzersetzt übergehen. — Mit zweifach-schwefligsaurem Kali und Natron bildet sie in Wasser leicht lös-

---

[1]) Compt. rend. T. XLV, p. 272. — [2]) Löwig und Löwig u. Weidmann a. a. O. — Piria, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXX, S. 171. — [3]) Heerlein, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXII, S. 65.

liche krystallisirbare Verbindungen, welche durch Säuren oder beim Erwärmen ihrer wässerigen Lösung zersetzt werden (Bertagnini a. a. O.). Die Säure kann sich mit Basen zu Salzen verbinden. Die bromsalicyligsauren Alkalien sind in Wassser schwerer löslich als die salicyligsauren.

Aus der heissen mit etwas Ammoniak versetzten Lösung von bromsalicyliger Säure fällt Schwefelwasserstoff Bromthiosalicol (Schwefelbromsalicyl), $C_{14}H_5BrO_2S_2$, als einen braunen unkrystallinischen Körper, der in Wasser unlöslich, in Weingeist löslich ist, und welchen man daher durch Fällung der weingeistigen Lösung durch Wasser reinigen kann. Auch in Alkalien ist er löslich. — Er schmilzt etwas über 100° C., ist indessen nicht sublimirbar, sondern giebt schwefelhaltige Zersetzungsproducte.

Bibromsalicylige Säure, $C_{14}H_4Br_2O_4 = C_{14}H_3Br_2O_4 . H$, entsteht, nach Heerlein, beim Behandeln von Bromsalicylhydrür mit überschüssigem Brom, oder neben der bromsalicyligen Säure bei Darstellung derselben mittelst einer Lösung von salicyliger Säure, welcher man Brom zufügt, bis die Flüssigkeit sich nicht mehr entfärbt. Aus der alkoholischen Lösung der krystallinischen Masse erhält man als erste Krystallisation lange gelbe Nadeln des quadratischen Systems, von ähnlichem Geruch wie die vorige Verbindung und schon bei der Temperatur des siedenden Wassers schmelzend. Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, löst sich indessen in Alkohol, Aether und in den Lösungen der Alkalien und alkalischen Erden, womit sie lösliche Salze zu bilden vermag. Das bibromsalicyligsaure Kali zersetzt sich noch vor dem Glühen unter Feuererscheinung.

Bibromthiosalicol in Verbindung mit Schwefelwasserstoff $= C_{14}H_4Br_2O_2S_2 + 2HS$ fällt nieder, wenn eine schwach ammoniakalische, mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung von bibromsalicyliger Säure durch Wasser gefällt wird. In seinem Aussehen und Verhalten ist es dem Bromthiosalicol ganz ähnlich.

Tribromsalicylige Säure: $C_{14}H_3Br_3O_4 = C_{14}H_2Br_3O_4 . H$. Behandelten Löwig und Weidmann geschmolzenes Bibromsalicylhydrür unter steter Erwärmung und im directen Sonnenlicht mit überschüssigem Brom, so erhielten sie eine in Weingeist und Aether schwer, in Wasser und Alkalien nicht lösliche Verbindung, mit welcher auch keine Salze erhalten werden konnten. Es wurde ein Bromgehalt von 67,12 Proc. gefunden, während die Verbindung $C_{14}H_3Br_3O_4 = 68,4$ Proc. verlangt. Der gefundene Kohlenstoff differirt indessen gegen die Berechnung um + 4,3 Proc.

Chlorsalicylige Säure, $C_{14}H_4ClO_4 . H$, isomer mit Salicylchlorür und zuerst damit verwechselt. — Bei der Einwirkung von Chlorgas auf Salicylhydrür erhielt Löwig [1]) eine feste gelbe Substanz, welche sich in Alkohol löst und daraus in weissen Blättchen krystallisirt. Zugleich entwickelt sich Salzsäuregas. Die Verbindung kann auch erhalten werden, indem durch die wässerige Lösung von salicyliger Säure Chlorgas geleitet wird. Da sie sich in Wasser nicht löst, scheidet sie sich in diesem Falle sogleich aus. In Weingeist und Aether ist sie löslich. — Die Verbindung schmilzt schon unter 100° C. und sublimirt in perl-

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. XXXVI, S. 398.

mutterglänzenden Tafeln, ähnlich dem Cholestearin. Sie hat einen pfefferähnlichen Geschmack und einen an Blausäure erinnernden aromatischen Geruch. Sie brennt mit russender, grün gesäumter Flamme. Durch Ammoniak wird sie in Trichlorsalhydramid (s. dieses S. 68) verwandelt. — Aus der Lösung in Kalilauge oder Schwefelsäure kann sie durch Neutralisation, aus letzterer auch durch Verdünnen mit Wasser wieder gefällt werden.

Von den Salzen der chlorsalicyligen Säure sind nur wenige untersucht.

Der chlorsalicyligsaure Baryt, nach Piria $BaO.C_{14}H_4ClO_3 + 2HO$, wird durch Zersetzung eines Alkalisalzes durch Chlorbarium als gelbes Krystallpulver erhalten, welches sein Wasser bei 100⁰ C. verliert. Wird durch eine Lösung der Säure in überschüssigem warmen Barytwasser Kohlensäure geleitet, so erhält man glänzende Blättchen einer Verbindung von doppelt-kohlensaurem mit chlorsalicyligsaurem Baryt, welche nach der Formel $(BaO.HO.C_2O_4) + BaO.C_{14}H_4ClO_3$ zusammengesetzt betrachtet werden können [1]). Eine Verbindung des Chlorsalicylhydrürs mit zweifach-schwefligsaurem Kali oder Ammoniak scheidet sich aus der warm gesättigten Lösung in Krystallen aus [2]).

Das chlorsalicyligsaure Bleioxyd ist ein gelber Niederschlag.

Das chlorsalicyligsaure Kali krystallisirt aus der gesättigten gelben Lösung der Säure in heisser Kalilauge in rothen, concentrisch vereinigten, in Weingeist unlöslichen Schuppen, welche sich beim Erhitzen noch vor dem Glühen unter Feuererscheinung zersetzen (Löwig, Piria).

Das chlorsalicyligsaure Kupferoxyd bildet einen grünlichen Niederschlag.

Bichlorsalicylige Säure: $C_{14}H_4Cl_2O_4 = C_{14}H_3Cl_2O_4.H$. Wird chlorsalicylige Säure mit überschüssigem Chlorwasser behandelt, so geht deren Farbe durch Gelb und Roth ins Schwarzbraune über. Sobald keine Reaction mehr stattfindet, zieht man mit Aether aus; beim Verdunsten des Auszugs erhält man Krystalle von chlorsalicyliger Säure und eine rothe, dickflüssige, stechend riechende Substanz, welche durch Auflösen in Alkohol oder Aether, worin sie leicht löslich ist, gereinigt, die bichlorsalicylige Säure bildet. In Wasser ist sie kaum löslich, hingegen in Kalilauge, weniger in Barytwasser mit dunkelrother Farbe (Löwig a. a. O.).

Jodsalicylige Säure. Bringt man salicylige Säure mit Jod zusammen, so wird letzteres aufgelöst, ohne dass sich jedoch ein Substitut bildet. Destillirt man hingegen chlorsalicylige Säure mit Jodkalium, so erhält man in der Vorlage eine dunkelbraune, leicht schmelzbare Masse, welche sich gegen Lösungsmittel und Reagentien wie die brom- oder chlorsalicylige Säure verhält und daher von Löwig für jodsalicylige Säure gehalten wird.

Nitrosalicylige Säure, Nitrosalicylhydrür, Nitrospiroylsäure, Nitrosalicylid, $C_{14}H_5(NO_4)O_4 = C_{14}(H_4.NO_4)O_4.H$, isomer mit Nitrobenzoësäure. — Diese Verbindung wird erhalten, indem man Salicylhydrür in mässig concentrirter Salpetersäure in der

[1]) Löwig u. Weidmann, Pogg. Annal. Bd. XLVI, S. 63.
[3]) Bertagnini, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXV, S. 196.

Wärme auflöst. Beim Erkalten der Lösung scheidet sie sich in Krystallen aus (Löwig und Weidmann). Dieselben sind in Wasser unlöslich, hingegen löslich in Weingeist und Aether, woraus die Säure in gelben Nadeln anschiesst. Sie ist leicht schmelzbar und zum Theil unzersetzt sublimirbar, fast geruchlos und von kratzendem Nachgeschmack. Ihre Lösung färbt thierische und pflanzliche Gewebe gelb.

Wird die Säure mit Kalium schwach erwärmt, so tritt heftige Reaction ein; im Rückstande findet sich Kohlensäure- und Salicyligsäure-Salz. — Aus der mit Ammoniak und Ammoniumsulfhydrat behandelten weingeistigen Lösung fällt Salzsäure eine harzige Substanz, welche etwa 34 Proc. Schwefel enthält (Heerlein).

Nach Bertagnini verbindet sie sich auch mit den zweifach-schwefligsauren Alkalien. Die Natronverbindung setzt sich aus der heiss bereiteten Lösung beim Erkalten in goldgelben Nadeln ab, welche nicht in Weingeist, wohl aber in Wasser löslich sind. Die Kaliverbindung ist noch viel löslicher. Die Ammoniumverbindung konnte nicht krystallisirt erhalten werden.

Die Säure giebt mit Salzbasen die nitrosalicyligsauren Salze, gelbe oder rothgelbe Salze, welche sich mit gleicher Farbe in Wasser lösen. Beim Erhitzen explodiren sie. Die nitrosalicyligsauren Alkalien werden direct durch Auflösen der Säure in dem betreffenden Alkali erhalten. Das Kali- und Natronsalz krystallisirt in feinen Nadeln; die blutrothe Lösung des Ammoniumsalzes liefert einen unkrystallinischen Rückstand. — Das auf gleiche Weise darstellbare Barytsalz krystallisirt in Blättchen, welche nach der Formel $BaO . C_{14}H_4(NO_4) . O_3$ zusammengesetzt sind. Aus seiner wässerigen Lösung fällt essigsaures Blei ein gelbes basisches Bleisalz von der Zusammensetzung $PbO . C_{14}H_4(NO_4) . O_3 + 8 PbO$. Kupfersalze bewirken eine hellgrüne Fällung; Eisenoxydsalze eine rothe Färbung.

Salicylige Säure mit zweifach-schwefligsauren Alkalien.

Für die Aldehydnatur der salicyligen Säure spricht unter Anderem auch der Umstand, dass sie sich mit den zweifach-schwefligsauren Alkalien zu verbinden vermag. Die betreffenden Verbindungen der Substitute sind bereits bei jedem einzelnen Derivat besprochen worden und es folgen hier nur noch die Angaben, welche wir Bertagnini über die desfallsigen Verbindungen des Salicylhydrürs selbst verdanken.

Das zweifach-schwefligsaure Salicyligsäure-Kali, $KO . C_{14}H_6O_4 + S_2O_4 . HO$, wird erhalten entweder indem man Salicylhydrür mit einer ziemlich concentrirten Lösung des sauren Sulfits schüttelt, oder indem man in eine Lösung von salicyligsaurem Kali bei 40° bis 50° C. so lange Schwefligsäuregas einleitet, bis sie stark danach riecht. Im ersten Falle gesteht das Ganze zu einer weissen Krystallmasse, im zweiten krystallisirt ein Theil des Salzes beim Erkalten, der Rest kann durch Eindunsten in gelinder Wärme erhalten werden. Aus heissem Weingeist umkrystallisirt, erhält man weisse glänzende Nadeln, welche beim Erhitzen schweflige und salicylige Säure entwickeln und neutrales schwefligsaures Kali hinterlassen. Die Lösung in Wasser und mässig concentrirter Säure zersetzt sich beim Erhitzen; die in Alkalien und deren Carbonaten schon in der Kälte unter Gelbfärbung und Bildung von Salicyligsäure-Salzen. Chlor und Brom bilden Substitute des Salicylhydrürs.

Das zweifach-schwefligsaure Salicyligsäure-Natron, $NaO . C_{14}H_6O_4 + S_2O_4 . HO$, hat dieselbe Zusammensetzung wie das Kalisalz und wird auf gleiche Weise dargestellt. Die Verbindung ist in Wasser und warmem Weingeist löslich; letztere Lösung erleidet theilweise Zersetzung.

Die Ammoniumoxydverbindung entsteht beim Schütteln von zweifach-schwefligsaurem Ammoniak mit Salicylhydrür als eine ölige, später erstarrende Masse, welche aus der wässerigen Lösung in Nadeln krystallisirt. Der Luft ausgesetzt, gehen dieselben in eine harzige Masse über. *Sf.*

Salicyligsaure Salze. Salicylüre, Salicyligsäuresalze oder Salicylmetalle. Die salicylige Säure geht mit den Metalloxyden Verbindungen ein, die man, je nachdem man die erstere als salicylige Säure oder als Salicylwasserstoff betrachtet, als salicyligsaure Salze oder als Salicylmetalle anzusehen hat.

Die salicyligsäuren Alkalien sind leicht löslich, die alkalischen Erdsalze schwer löslich, die der schweren Metalle meist fast unlöslich. Einzelne halten Krystallwasser; die löslichen geben mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Im feuchten Zustande zersetzen sie sich leicht, wobei ein Zersetzungsproduct von Rosengeruch entsteht. Eine verdünnte zersetzte Lösung von salicyligsaurem Kali ist zur Ersetzung des Rosenwassers vorgeschlagen worden. — Die normalen Salze haben die Formel $C_{14}H_5MO_4 = MO . C_{14}H_5O_3$ oder $M . C_{14}H_5O_4$.

Salicyligsaures Ammoniumoxyd: $NH_4O . C_{14}H_5O_3$. Salicylige Säure mit starkem Salmiakgeist geschüttelt, verwandelt sich in eine gelbe Krystallmasse, welche aus heissem Alkohol umkrystallisirt, concentrisch gruppirte Nadeln des Ammoniumsalzes giebt. Es ist in kaltem Wasser wenig löslich; bei 115° C. schmilzt es und ist ohne Zersetzung sublimirbar. In weingeistiger Lösung mit Ammoniak behandelt, bildet es Salhydramid. An trockener Luft giebt das Salz Ammoniak ab, in feuchter Luft zersetzt es sich wie das Kalisalz. Durch doppelte gegenseitige Zersetzung bildet es andere Salicyligsäure-Salze.

Salicyligsaurer Baryt: $BaO . C_{14}H_5O_3 + 2HO$. Aus salicyliger Säure und Barytwasser oder durch gegenseitige Zersetzung dargestellt, bildet es gelbe Nadeln, welche sich in kaltem Wasser wenig lösen, mehr in kochendem. Es enthält 8,7 Proc. Krystallwasser, welche bei 160° C. entweichen.

Salicyligsaures Bleioxyd, basisches: $PbO . C_{14}H_5O_3 + PbO$. Ammoniakalisches Bleiacetat fällt aus der wässerigen oder weingeistigen Lösung der Säure gelbe Flocken, welche in der Flüssigkeit körnig krystallinisch werden.

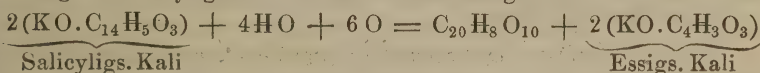
Das neutrale Salz scheint sich bei Digestion von Bleioxydhydrat mit der wässerigen Säure zu bilden. Es sind gelbe glänzende Blättchen.

Salicyligsaures Eisenoxyd. Eisenchlorid giebt selbst noch bei 572000facher Verdünnung mit der salicyligen Säure und ihren Salzen die schon mehrfach erwähnte violette Färbung; an der Luft verschwindet sie allmälig.

Salicyligsaures Eisenoxydul. Eisenchlorür giebt mit dem Ammoniumsalz einen violetten Niederschlag.

Salicyligsaurer Kalk. Wird wie das Barytsalz dargestellt und verhält sich wie dieses.

Salicyligsaures Kali: $KO.C_{14}H_5O_3$. Sättigt man Kalilauge mit Salicylhydrür oder giebt man zur gesättigten Lösung von Salicylhydrür in 50procentigem Weingeist Kalilauge, so erstarrt das Ganze krystallinisch; ebenso wenn man Kalium in Salicylhydrür auflöst, wobei sich Wasserstoff entwickelt. Durch Umkrystallisiren aus heissem verdünnten Alkohol erhält man gelbe, glänzende, quadratische Tafeln, welche zwei Aequivalente oder 10,17 Proc. Krystallwasser enthalten, das, nach Ettling, bei 120° C. vollständig entweicht, während Piria es nur unter partieller Zersetzung des Salzes entfernen konnte. Das Salz besitzt alkalische Reaction. — Man muss es möglichst schnell von Feuchtigkeit befreien, da es sonst sehr leicht Sauerstoff aufzunehmen vermag, wobei sich zuerst grüne Flocken bilden, welche bald schwarz werden. Zuletzt erhält das Salz ein kohleähnliches Ansehen. Wasser zieht aus der schwarzen Masse essigsaures Kali aus, während ein sammetschwarzes, geschmackloses, in Wasser unlösliches Pulver zurückbleibt, welches von Piria Melansäure genannt wurde. Als deren Zusammensetzung nimmt er $C_{20}H_8O_{10}$ an, und giebt für die Zersetzung des salicyligsauren Kalis die Gleichung:



$$\underbrace{2(KO.C_{14}H_5O_3)}_{\text{Salicyligs. Kali}} + 4HO + 6O = C_{20}H_8O_{10} + \underbrace{2(KO.C_4H_3O_3)}_{\text{Essigs. Kali}}$$

Die Melansäure ist in Alkohol, Aether und Alkalien löslich; sie zersetzt die Carbonate der letzteren. Aus der Lösung des melansauren Ammoniaks fällt salpetersaures Silberoxyd ein schwarzes Silbersalz [1]).

Das salicyligsaure Kali ist in Wasser schwer löslich. Leichter löst es sich in wässeriger salicyliger Säure. Fügt man einer heissen weingeistigen Lösung von salicyligsaurem Kali noch ein Aequivalent salicylige Säure zu, so erhält man beim Erkalten keine Blättchen, sondern spiessige Krystalle einer Verbindung $KO.C_{14}H_5O_3 + C_{14}H_6O_4$, welche als ein saures salicyligsaures Kali betrachtet werden kann. An feuchter Luft hält sich die saure Verbindung besser als die neutrale, hingegen wird sie durch Wasser zersetzt.

Salicyligsaures Kupferoxyd, $CuO.C_{14}H_5O_3$, wird entweder durch gegenseitige Zersetzung passender Salze, oder durch Digestion der wässerigen Säure mit frisch gefälltem Kupferoxydhydrat, oder aus der weingeistigen Lösung der Säure mittelst essigsaurem Kupferoxyd dargestellt. Im letzteren Falle muss die freie Essigsäure durch ein Alkali abgestumpft werden, wozu sich indessen Ammoniak weniger eignet, da der geringste Ueberschuss Kupfersalhydramid (S. 67) bildet. — Das Salz bildet grosse grüne Krystalle, welche in Wasser und Weingeist unlöslich sind. Bei etwa 130° C. fangen sie an sich zu zersetzen, wobei der Geruch des Salicylhydrürs wahrnehmbar wird; bei 180° C. werden sie dunkelgrün, bei 220° C. braunroth unter vollständiger Zersetzung. Das Destillat besteht aus Parasalicyl (s. Benzosalicyl, S. 75) und einer Lösung desselben in salicyliger Säure; zugleich entwickelt sich Kohlensäure und Kohlenoxydgas. Der Rückstand enthält viel salicylsaures Kupferoxyd, welches sich auch beim Schmelzen des Kupfersalzes mit Kali bildet. — Chlorgas zersetzt das Salz in Chlorkupfer und chlorsalicylige Säure.

---

[1]) Bei der Einwirkung der Alkalien auf Chinon ist eine schwarze Substanz erhalten worden, welche mit der Melansäure gleiche Zusammensetzung hat.

Salicyligsaure Magnesia. In Wasser suspendirtes Magnesiahydrat wird mit salicyliger Säure vermischt oder salicyligsaures Ammoniak durch Chlormagnesium zersetzt. — Kaum in Wasser löslich.

Salicyligsaures Natron. Es ist ebenfalls ein neutrales, $NaO . C_{14}H_5O_3$, und ein saures, $NaO . HO . 2(C_{14}H_5O_3)$, Salz bekannt, welche ebenso dargestellt werden, und dieselbe Zusammensetzung haben wie die Kalisalze. Das saure Salz krystallisirt leichter und ist luftbeständig. Bei 135° C. wird es noch nicht zersetzt; in höherer Temperatur entwickelt es salicylige Säure.

Salicyligsaures Quecksilberoxyd. Sublimatlösung giebt mit dem Ammoniumsalz einen hellgelben voluminösen Niederschlag.

Salicyligsaures Silberoxyd. Salicylige Säure in wässeriger Lösung mit Silbersalpeter erwärmt, fällt das Silber metallisch. Mit saurem salicyligsauren Kali giebt salpetersaures Silberoxyd einen gelben, bald unter Zersetzung schwarz werdenden Niederschlag.

Salicyligsaures Zinkoxyd. Durch doppelte Zersetzung aus salicyligsaurem Salz, oder durch Auflösung von Zinkoxyd oder Zink in Salicylhydrür erhalten; im letzteren Falle entwickelt sich Wasserstoff. — Gelbes Krystallpulver. *Sf.*

Salicylimid. Das secundäre Amid der zweibasischen Salicylsäure (s. S. 71); früher ward derselbe Name nicht passend als synonym mit Salhydramid (S. 65) genommen.

Salicyljodid. Die jodsalicylige Säure wurde früher für die Jodverbindung des Radicals $C_{14}H_5O_4$ gehalten.

Salicylmetalle. Wenn man die salicylige Säure als eine Wasserstoffverbindung ansieht, als Salicylhydrür, $C_{14}H_5O_4.H$, so sind die salicyligsauren Salze die Metallverbindungen des Radicals $= C_{14}H_5O_4.R$ (s. Salicyligsaure Salze S. 80).

Salicylol, syn. mit Salicyliger Säure (S. 72).

Salicylsäure, Spirsäure: $C_{14}H_6O_6 = HO.C_{14}H_5O_5$ oder $2HO . C_{14}H_4O_4$. Isomer aber nicht identisch mit Oxybenzoësäure und Ampelinsäure.

Die Salicylsäure galt früher allgemein für eine einbasische Säure; man betrachtete sie als $HO . C_{14}H_5O_5$ und deren Radical $C_{14}H_5O_4$ für eine höhere Oxydationsstufe des Benzoyls $C_{14}H_5O_2$. Die sauren Aetherverbindungen, welche indessen für eine einbasische Säure nicht zulässig waren, suchte man dadurch zu erklären, dass man annahm, die Aetherradicale ersetzten keinen basischen Wasserstoff, sondern Wasserstoff innerhalb des Säureradicals; so betrachtete man die heutige Methylsalicylsäure als $\left.\begin{matrix} C_{14}H_4(C_2H_3)O_4 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$ u. s. w. [1]).
Nun könnte man aber auch andere saure Aether auf gleiche Weise betrachten, und es war immer noch in Frage, warum die Salicylsäure saure Aether bilde. In Rücksicht hierauf glaubte Piria [2]) sie direct als zweibasische Säure ansprechen zu können, und es gelang ihm Salze darzustellen, welche 2 Aeq. Metalloxyd enthalten. Die sauren Aetherarten,

[1]) Gerhardt, Compt. rend. T. XXXVIII, p. 32; Cahours, daselbst T. XXXIX, p. 256. — [2]) Nuovo Cimento, T. I, p. 1.

das direct darstellbare Anhydrid (s. Salicylsäureanhydrid) und Limpricht's Arbeiten über die Amide (s. Salicylamide) stellten es ausser Zweifel, dass die Salicylsäure eine zweibasische Säure sei, dass man das Radical $C_{14}H_4O_2$ gleichwerthig mit 2 Aeq. Wasserstoff in ihr anzunehmen und sie als $2HO . C_{14}H_4O_2 . O_2$, oder $\left.\begin{matrix} C_{14}H_4O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$ zu betrachten habe. — Mit der Erkenntniss der zweibasischen Natur der Salicylsäure fällt zugleich die Anschauungsweise von Kolbe[1]), welcher sie als saures Phenylcarbonat $\left.\begin{matrix} C_{12}H_5O \\ H\ O \end{matrix}\right\} C_2O_4$ betrachtet hatte. Letztere Constitution hat man indessen für die isomere Oxybenzoësäure (welche Wagner für identisch mit Ampelinsäure hält) in Anspruch genommen (Schiff[2]).

Nachdem die zweibasische Natur der Salicylsäure erkannt worden, suchte man die Ansicht geltend zu machen, die Säure könne bald als einbasisch, bald als zweibasisch betrachtet werden. Was nun die Säure im Zustande der Gleichgewichtslage ihrer Moleküle betrifft, so ist eine solche Annahme durchaus nicht zulässig. Man kann z. B. nicht annehmen, es seien das eine Mal 2, das andere Mal 4 Aeq. Sauerstoff ausserhalb des Radicals stehend. — Ein Anderes ist es aber, wenn von den Beziehungen der Säure zu irgend einem Zersetzungsproduct die Rede ist. Man kann z. B. wohl sagen, die Salicylsäure verhält sich in Bezug auf das Salicylhydrür wie eine einbasische, hingegen in Bezug auf das Salicylimid wie eine zweibasische Säure, und in Rücksicht hierauf wäre es gerechtfertigt die (in chemischer Thätigkeit befindliche) Salicylsäure bald als einbasisch, bald als zweibasisch anzusprechen.

Die Salicylsäure scheint in einigen Pflanzen, welche Salicin oder salicylige Säure enthalten, zuweilen durch Oxydation der letztern zu entstehen, z. B. in *Spiraea ulmaria;* aus dem ätherischen Extract der Blüthen kann, nach Löwig und Weidmann, durch Wasser Salicylsäure ausgezogen werden. Hauptsächlich kommt aber die Salicylsäure natürlich im Oele von *Gaultheria procumbens* vor und zwar als saurer Methyläther. Dieses Oel (Wintergrünöl, Gaultheriaöl, s. Bd. III, S. 404) dient nun auch zur Darstellung der Salicylsäure, indem man es so lange mit mässig concentrirter Kalilauge erhitzt, bis kein Holzgeist mehr entweicht. Die Lösung von salicylsaurem Kali wird mit Salzsäure übersättigt, worauf die Säure in langen Nadeln auskrystallisirt[3]).

Es ist bereits bei der salicyligen Säure erwähnt worden, dass sie durch Schmelzen mit Kali in Salicylsäure übergeführt wird. Man kann zur Darstellung der Salicylsäure auch direct das Salicin mit schmelzendem Kali behandeln und die Säure wie oben aus dem Kalisalz gewinnen[4]).

Aus dem Rückstande von der Erhitzung des salicyligsauren Kupferoxyds bei 220° C. (s. d. S. 81 und Salicylbenzoyl, S. 75) kann durch Erhitzen in einem Strome von Schwefelwasserstoffgas ein Sublimat von Salicylsäure erhalten werden, während Schwefelkupfer zurückbleibt. — Man kann auch den Rückstand in warmer verdünnter Essigsäure oder Salzsäure lösen, das Kupfer durch Schwefelwasserstoff fällen und dann durch Eindampfen und Krystallisirenlassen die Salicylsäure gewinnen[5]).

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVI, p. 148. — [2]) Chem. Centralbl. 1857, S. 188. — [3]) Cahours, Compt. rend. T. XVI, p. 853, T. XIX. p. 423. — [4]) Piria, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXX, S. 165. — [5]) Ettling, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIII, S. 77.

Wird Indigo mit Kali geschmolzen, so entsteht ebenfalls Salicylsäure; diese Methode eignet sich indessen nicht zur Darstellung, da man zu leicht nur ein harziges Zersetzungsproduct erhält (Cahours).

Die Cumarinsäure zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Essigsäure und Salicylsäure [1]).

Wird die mit der Salicylaminsäure isomere Anthranilsäure durch salpetrige Säure entamidirt, so entsteht, nach Gerland [2]), ebenfalls Salicylsäure. Nach Limpricht sind indessen Salicylaminsäure und Anthranilsäure nicht identisch.

Man reinigt die auf die eine oder andere Weise dargestellte Salicylsäure durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder Weingeist. Bei langsamem Erkalten in einem hohen Becherglas können dann fingerlange Nadeln erhalten werden [3]). Nach Cahours erhält man beim Verdunsten der ätherischen Lösung besonders schöne Krystalle. Marignac [4]) hat auch Beiträge zur krystallographischen Kenntniss der Salicylverbindungen gegeben. Die Salicylsäure erscheint hiernach in monoklinen, in der Richtung einer Hauptachse verlängerten (nadelförmigen) Krystallen mit der Flächencombination: $\infty P . \infty P \infty . 0P . +P + 2 P \infty . (P \infty)$. Die Winkel von $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt $= 88^0 20'$; $+P : +P = 136^0 43'$; $(P \infty) : (P \infty) = 143^0 40'$; $0P : \infty P \infty = 130^0 57'$; $0P : \infty P = 117^0 10'$; $0P : +2P \infty = 140^0 24'$.

Die vollständig gereinigte Säure ist geruchlos; der aus dem Gaultheriaöl dargestellten hängt der Geruch des Oels oft hartnäckig an; sie besitzt einen süsslich sauren Geschmack. In kaltem Wasser ist die Salicylsäure nur wenig löslich; die Lösung reagirt deutlich sauer und färbt sich durch Eisenchlorid violett. Leicht löslich ist die Säure in Weingeist, Holzgeist, Aether und kochendem Terpentinöl. — Die Säure schmilzt zwischen 120⁰ und 130⁰ C. und ist bei etwa 200⁰ C. in Nadeln sublimirbar.

Die Zersetzungen, welche die Salicylsäure unter dem Einfluss verschiedener Agentien erleidet, sind von Marchand [5]), Cahours [6]), Schlieper [7]) und Gerhardt [8]) untersucht worden. Wird die Säure rasch für sich allein oder mit Glaspulver oder Aetzkalk oder mit amylschwefelsaurem Kali trocken destillirt, so zerfällt sie nach der Gleichung $C_{14}H_6O_6 = C_{12}H_6O_2 + C_2O_4$ gerade auf in Phenylalkohol und Kohlensäure. Dieselbe Zersetzung erleidet sie mit Fuselöl unter höherm Druck bei 250⁰ C. erhitzt. — Mit Chlor, Brom und mässig concentrirter Salpetersäure giebt sie Substitute. Das Brom kann bis zu 3 Aeq. Wasserstoff ersetzen (s. Abkömmlinge der Salicylsäure). — Rauchende oder mit concentrirter Schwefelsäure gemischte Salpetersäure bewirkt unter heftiger Reaction die Bildung von Pikrinsäure. — Verdünnte Schwefelsäure und Braunstein entwickeln Ameisensäure. — Wasserfreie Schwefelsäure verbindet sich damit zu einer Sulfosäure. — Salzsäure und chlorsaures Kali giebt Perchlorchinon (Chloranil). Mit Phosphorpenta-

---

[1]) Delalande, Annal. de chim. et de phys. [3.] Bd. VI, S 346. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVI, S. 143. — [3]) Von organischen Säuren habe ich nur bei der Hippursäure Nadeln von ähnlicher Länge und Dicke gesehen. — [4]) In einer in Deutschland nur wenig bekannten Schrift: Recherches sur les formes crystallines de quelques composés chimiques. Genève 1855, p. 84. — [5]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXVI, S. 395. — [6]) A. a. O. — [7]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIX, S. 26. — [8]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. VII, p. 217.

chlorid scheint in erster Phase Salicylchlorür zu entstehen, welches indessen durch die Erhitzung sogleich zu Chlorbenzoylchlorür zersetzt wird. — Beim Durchgange durch den Thierkörper nimmt die Salicylsäure, wie die Benzoësäure, 1 Aeq. Glycin unter Austritt von 2 Aeq. Wasser auf und bildet Salicylursäure (s. d. Art.).

Abkömmlinge der Salicylsäure.

Bromsalicylsäure: $C_{14}H_5BrO_6 = 2HO.C_{14}H_3BrO_4$. Man reibt Brom mit einem Ueberschuss von Salicylsäure allmälig zusammen, zieht dann die unzersetzte Salicylsäure durch wenig kalten Weingeist aus. Den Rückstand löst man in heissem Weingeist und lässt allmälig verdunsten. Man erhält auf diese Weise glänzende Nadeln der Bromverbindung. Sie schmelzen schon bei ziemlich geringer Erhitzung und zerlegen sich bei höherer Temperatur in Kohlensäure und Bromphenylalkohol. Die Säure ist in Weingeist, Aether und Alkalien leicht löslich und bildet mit letzteren krystallisirbare Salze, die weniger löslich sind als die Salze der Salicylsäure [1]).

Bibromsalicylsäure: $C_{14}H_4Br_2O_6 = 2HO.C_{14}H_2Br_2O_4$. Tröpfelt man Brom in eine concentrirte Lösung von saurem salicylsauren Kali, so erhitzt sie sich und setzt beim Erkalten Krystalle des gebromten Kalisalzes ab, welches man durch eine stärkere Säure zersetzt. — Wird Salicylsäure so lange mit überschüssigem Brom zusammen gerieben als noch Einwirkung stattfindet, aus dem Product der Reaction der Ueberschuss von Brom durch Wasser ausgezogen und der Rückstand in heisser Ammoniakflüssigkeit aufgelöst, so krystallisirt beim Erkalten das Ammoniumsalz der gebromten Säure, welches man wie oben zersetzt. Die Säure wird aus Alkohol gereinigt und bildet dann kleine farblose oder gelbliche Nadeln, die wenig in Wasser, hingegen leicht in Alkohol, Aether, Essigsäure und Schwefelsäure löslich sind; Wasserzusatz zur Lösung in letzterer fällt die unveränderte Säure. — Sie schmilzt bei etwa 150° C. und zersetzt sich weiter erhitzt in Kohlensäure und Bibromphenylalkohol. — Die Säure löst sich in Alkalien und bildet damit krystallisirbare Salze. Bibromsalicylsaures Ammoniumoxyd und Kali bilden glänzende Nadeln. Sie sind weniger löslich als die der einfachgebromten Säure [2]).

Tribromsalicylsäure: $C_{14}H_3Br_3O_6 = 2HO.C_{14}HBr_3O_4$. Setzt man Salicylsäure mit überschüssigem Brom etwa einen Monat lang dem directen Sonnenlichte aus und reinigt das erhaltene Product wie bei der vorigen Säure angegeben, so erhält man kleine gelbliche harte Nadeln, die sich nicht in Wasser, hingegen leicht in Weingeist und Aether lösen, und bei der Zersetzung in der Wärme Kohlensäure und Tribromphenylalkohol geben.

Die Säure bildet mit den Alkalien krystallisirbare Salze, welche in Wasser nur sehr wenig löslich sind. Silbersalze geben damit einen gelbrothen Niederschlag [3]).

Chlorsalicylsäure: $C_{14}H_5ClO_6 = 2HO.C_{14}H_3ClO_4$. Wird eine concentrirte Lösung von salicylsaurem Kali so lange mit Chlorgas

---

[1]) Cahours, a. a. O. — Gerhardt, Annal. de chim. et de phys. [3] T. VII, p. 217. — [2]) Cahours, a. a. O. — [3]) Cahours, a. a. O.

behandelt bis die gebräunte Flüssigkeit dunkelgrüne Flocken ausscheidet, und dann eine stärkere Säure zugesetzt, so erhält man einen weissen Niederschlag, welchen man mit Wasser wäscht und aus Weingeist umkrystallisirt. Man erhält dann feine Nadeln von Chlorsalicylsäure. — Sie kann auch erhalten werden, wenn man Chlorgas direct auf Salicylsäure wirken lässt, so dass letztere noch zum Theil unzersetzt bleibt. Die Chlorsalicylsäure ist in diesem Falle nur sehr schwierig von der zugleich entstehenden Bichlorsalicylsäure zu trennen [1]).

Bichlorsalicylsäure: $C_{14}H_4Cl_2O_6 = 2HO.C_{14}H_2Cl_2O_4$. Der grüne Niederschlag, welcher bei fortgesetzter Einwirkung von Chlorgas auf eine concentrirte Lösung von salicylsaurem Kali erhalten wird, ist unreines bichlorsalicylsaures Kali. Dieses wird aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt und mit Salzsäure zersetzt. Die krystallinisch sich ausscheidende Säure wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. — Lässt man überschüssiges Chlorgas auf Salicylsäure einwirken, so erhält man ebenfalls Bichlorsalicylsäure, die man durch Binden an Kali wie oben reinigt. Die Säure ist in kaltem Wasser kaum, in Alkohol und Aether leicht löslich. Beim Erhitzen zersetzt sie sich der Salicylsäure analog in Kohlensäure und Bichlorphenylalkohol.

Das saure bichlorsalicylsaure Ammoniumoxyd ist in Wasser wenig löslich.

Das saure bichlorsalicylsaure Kali, der obige grüne Niederschlag, bildet im gereinigten Zustande graue Nadeln von der Zusammensetzung $KO.HO.C_{14}H_2Cl_2O_4$. Das Bleisalz und das Silbersalz bilden röthlichweisse Niederschläge [2]).

Nitrosalicylsäure, Indigsäure, Anilsäure, Nitrospirsäure, Anilotinsäure, $C_{14}H_5(NO_4)O_6 = 2HO.C_{14}H_3(NO_4)O_4$ oder $\left.\begin{matrix}C_{14}H_3(NO_4)O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$, isomer mit Nitroxybenzoësäure. Die Säure wurde schon im Anfange dieses Jahrhunderts von Fourcroy und Vauquelin durch Oxydation von Indigo mit Salpetersäure dargestellt, von diesen Forschern aber für Benzoësäure gehalten [3]). Die so dargestellte Säure wurde von Chevreuil [4]) und später von Buff [5]) näher untersucht. — In neuerer Zeit lehrte sie Gerhardt [6]) aus Salicylsäure, und Piria [7]) und Major [8]) aus Salicin darstellen.

Zur Darstellung aus Indigo wird letzterer gepulvert in kochende verdünnte Salpetersäure (1:10) so lange eingetragen, als noch Einwirkung stattfindet, man kocht noch einige Zeit, filtrirt heiss ab und fügt dem Filtrat einen mit heissem salpetersäurehaltigen Wasser bereiteten Auszug des Rückstandes bei. Die beim Erkalten der Flüssigkeit niederfallende Nitrosäure wird aus heissem Wasser umkrystallisirt, dann in heisser wässeriger Lösung mit Bleiweiss gesättigt und das aus der filtrirten Lösung sich allmälig krystallinisch absetzende Bleisalz durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt.

Zur directen Darstellung aus Salicylsäure wird diese unter Abkühlung von aussen so lange mit concentrirter Salpetersäure zusammen-

---

[1]) Cahours, Annal. de chim. et de phys. [3] T. XIII, p. 106. — [2]) Cahours, a. a. O. — [3]) Annal. de chimie Vol. LV, p. 303. — [4]) Daselbst Vol. LXXII, p. 131. — [5]) Schweigger's Journ. Bd. LI, S. 38. u. Bd. LIV, S. 163. — [6]) Annal. de chim. et phys. [3.] T. VII, p. 225. — [7]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVI, S. 35. — [8]) Das Laboratorium der Universität Christiania 1854, S. 84.

gerührt als noch Einwirkung stattfindet. Man erhält dann eine rothgelbe harzige Masse, welche man aus heissem Wasser umkrystallisirt. Diese Methode dürfte wohl am ersten zu empfehlen sein.

In Bezug auf die Darstellung aus Salicin hatte Piria [1]) bereits 1846 angegeben, dass bei Einwirkung besonders von Stickoxyd und Untersalpetersäure haltender Salpetersäure auf Salicin zwei isomere Säuren entstehen, die Nitrosalicylsäure und die Anilotinsäure. Bei Wiederholung der Versuche fand Major [2]), dass durch Schütteln von 1 Thl. Salicin mit 10 Thln. Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur sich nach einer Woche Krystalle absetzen, die sich zum grössten Theil unter Zurücklassung von Helicin in Aether lösen. Die beim Verdunsten der ätherischen Lösung zurückbleibenden gelblichen Krystalle, welche alle Eigenschaften besitzen, die Piria der Anilotinsäure zuschreibt, hält Major für identisch mit Nitrosalicylsäure. Piria behauptet indessen die Verschiedenheit der beiden Säuren, indem er angiebt, dass die Nitrosalicylsäure in siedendem Wasser leicht löslich sei, die Anilotinsäure schwer löslich; erstere krystallisire mit 2, letztere mit 3 Aeq. Krystallwasser; erstere bilde ein lösliches, letztere ein unlösliches Silbersalz; endlich sind die nitrosalicylsauren Alkalien [3]) leicht krystallisirbar. Nach neueren Untersuchungen von Strecker [4]), scheint indessen die Identität beider Säuren keinem Zweifel mehr zu unterliegen. Den Wassergehalt der aus Aether krystallisirten Anilotinsäure fand Strecker = 12,2 Proc., den der aus Salicylsäure mittelst Salpetersäure bereiteten Substanz = 12,9 Proc., entsprechend 3 Aequivalenten. Bei Vergleichung der Baryt- und Silber-Salze der beiden Säuren fand er ebenfalls gleiche Eigenschaften und gleiche Zusammensetzung. Es bleibt nun noch ein Farbenunterschied der Alkalisalze der beiden Säuren als einzige Differenz. Piria beschreibt nämlich die Salze der sogenannten Anilotinsäure als farblose, Strecker als schwach gelblich gefärbte Verbindungen, während die entsprechenden Salze der Nitrosalicylsäure deutlich gelb gefärbt sind. Nach Strecker beruht dies auf einem kleinen Gehalt an Pikrinsäure, welcher durch die Darstellungsmethode bedingt ist.

Die Nitrosalicylsäure kann endlich auch durch Zersetzung der Nitroverbindung des Gaultheriaöls (S. 99) mittelst Kali erhalten werden.

Durch Umkrystallisiren aus Wasser und Alkohol oder Aether gereinigt, erhält man dieselbe in farblosen, manchmal aber durch Pikrinsäure gelb gefärbten Nadeln, welche 3 Aeq. Krystallwasser enthalten, das in trockener Luft allmälig, bei 100° C. sehr bald entweicht. Bei höherer Temperatur schmelzen die Krystalle und lassen sich bei vorsichtigem Erhitzen sublimiren. Das Sublimat bildet farblose feine Nadeln der trockenen Säure. Die Säure hat sauren Geschmack und Reaction; der Dampf hat einen stechenden Geruch. Von kaltem Wasser braucht sie etwa 1000 Theile zur Lösung.

An der Luft entzündet verbrennt die Säure mit russender Flamme; bei raschem Erhitzen zersetzt sie sich vollständig unter Abscheidung von Kohle und Entweichen von Stickstoffgas und Kohlensäure. — Chlorgas in die heisse wässerige Lösung geleitet, bildet Perchlorchinon; dasselbe entsteht auch, wenn die Säure mit Salzsäure und chlorsaurem Kali

---

[1]) Annali delle Univ. Toscane Vol. I, p. 134. — [2]) A. a. O. — [3]) Nuovo Cimento Vol. II, p. 299. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CV, S. 299.

behandelt wird. — Trockenes Chlor greift die Säure nicht an. Mit Chlorkalk über 100° C. erhitzt, bildet sich Chloropikrin [1]). Mit starker Salpetersäure bildet sich Pikrinsäure. — Wasserstoff im Entstehungsmomente oder Ammoniumsulfhydrat bewirken Zersetzung unter blutrother Färbung. Hierbei bildet sich vielleicht Salicylaminsäure. — Schwefelsäure löst die Säure bei schwachem Erwärmen und scheidet sie beim Erkalten frei von Krystallwasser aus. Wird die Lösung stärker erhitzt, so färbt sie sich braun und Wasser scheidet dann braune Flocken ab [2]).

Die Nitrosalicylsäure ist wie die Salicylsäure eine zweibasische Säure. Sie bildet daher zwei Reihen von Salzen und zwar saure Nitrosalicylsäure-Salze, $MO.HO.C_{14}H_3(NO_4)O_4$ oder $\left.\begin{matrix}C_{14}H_3(NO_4)O_2\\ H.M\end{matrix}\right\} O_4$, und neutrale Salze, $2MO.C_{14}H_3(NO_4)O_4$ oder $\left.\begin{matrix}C_{14}H_3(NO_4)O_2\\ M_2\end{matrix}\right\} O_4$. Letztere sind neuerdings von Tassinari [3]) untersucht worden. Es sind gelbe Salze, welche beim Erhitzen unter geringer Verpuffung zersetzt werden. Durch Eisenoxydsalze werden sie geröthet. Sie werden entweder durch Sättigung der Säure mit dem Oxyde oder Carbonate oder durch gegenseitige Zersetzung dargestellt.

Nitrosalicylsaures Ammoniumoxyd, saures, $NH_4O.HO.C_{14}H_3(NO_4)O_4$, wird beim Verdunsten der mit Ammoniak gesättigten Säurelösung in Nadeln erhalten, welche beim Erhitzen in Ammoniak und sublimirende Nitrosalicylsäure zerfallen. Ein neutrales Salz ist nicht bekannt.

Nitrosalicylsaurer Baryt, saurer, $BaO.HO.C_{14}H_3(NO_4)O_4 + 5HO$, scheidet sich aus der mit kohlensaurem Baryt gekochten Säurelösung in Krystallbüscheln ab. Bei 200° C. entweicht $^4/_5$ des Krystallwassers, das letzte $^1/_5$ erst bei anfangender Zersetzung (Marchand [4]).

Nitrosalicylsaurer Baryt, neutraler, $2BaO.C_{14}H_3(NO_4)O_4 + 6HO$ ($+ 4HO$ nach Tassinari), wird durch Kochen des sauren Salzes mit Barytwasser oder durch Fällen der heissen concentrirten Lösung desselben mittelst Ammoniak als ein dem Chromgelb ähnliches Pulver oder in glänzenden Schuppen erhalten. Das Salz ist selbst in heissem Wasser nur wenig löslich. Das Krystallwasser entweicht bei 180° C.

Nitrosalicylsaures Bleioxyd, saures, $PbO.HO.C_{14}H_3(NO_4)O_4 + HO$ (Buff), wird entweder durch Fällung einer überschüssigen heissen wässerigen Lösung von salpetersaurem Bleioxyd mittelst nitrosalicylsauren Alkalis erhalten, oder indem man zu einer heissen wässerigen Säurelösung so lange kohlensaures Bleioxyd giebt, bis die Kohlensäureentwickelung schwach zu werden anfängt und sich einige gelbe Flocken ausscheiden; man filtrirt heiss ab und sammelt die beim Erkalten des Filtrats sich ausscheidenden Krystalle. Sie sind in Wasser löslicher als die freie Säure.

Nitrosalicylsaures Bleioxyd, neutrales, $2PbO.C_{14}H_3(NO_4)O_4 + 2HO$, wird als unlösliches Pulver erhalten, wenn man die heisse

---

[1]) Stenhouse, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXX, S. 253. u. Bd. LXXVIII, S. 5. — [2]) Buff, Piria, a. a. O. — [3]) Nuovo Cimento T. II, p. 41.
[4]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXVI, S. 385.

concentrirte Lösung des sauren Salzes mit Ammoniakflüssigkeit behandelt. Das Krystallwasser entweicht bei 180° C. nur zur Hälfte.

Nitrosalicylsaures Bleioxyd, zweidrittelsaures, $3\,PbO\,.\,HO\,.\,2\,C_{14}H_3(NO_4)O_4$, entsteht beim Digeriren einer Lösung der freien Säure mit überschüssigem Bleioxyd. Reiner erhält man es aus einer mit überschüssigem salpetersaurem Bleioxyd versetzten heissen Lösung von nitrosalicylsaurem Kali. Die gelben Nadeln des Salzes sind nicht in Wasser, wohl aber in überschüssiger Nitrosalicylsäure löslich. Das Salz kann als eine Verbindung gleicher Aequivalente des sauren und neutralen Salzes betrachtet werden.

Nitrosalicylsaures Eisenoxyd. Die Säure löst das Eisenoxyd mit tiefrother Farbe. Beim Eindampfen erhält man schwarzrothe Krystalle des Eisensalzes.

Nitrosalicylsaures Kali, saures: $KO\,.\,HO\,.\,C_{14}H_3(NO_4)O_4$. Aus der Lösung der Säure in Kalilauge erhält man beim Eindampfen seideglänzende, gelb bis roth gefärbte, feine Krystalle dieses Salzes. Es ist in heissem Wasser leicht löslich, wenig löslich in kaltem Wasser und in Weingeist.

Nitrosalicylsaurer Kalk, neutraler, $2\,CaO\,.\,C_{14}H_3(NO_4)O_4 + 4\,HO$, scheidet sich in kleinen Warzen aus, wenn eine heiss gesättigte Lösung von Kalk in freier Säure mit einer Lösung von Kalk in Zuckerwasser versetzt wird. Das Salz ist in Wasser wenig löslich. Leitet man Kohlensäure durch die Lösung, so scheint sich saures Salz und doppelt-kohlensaurer Kalk zu bilden; beim Kochen der so behandelten Lösung entweicht Kohlensäure, während sich wieder neutrales Salz bildet. Das Krystallwasser entweicht allmälig bei 150°C.

Nitrosalicylsaures Kupferoxyd. Aus der heiss bereiteten Lösung von Kupferoxydhydrat in freier Säure scheiden sich beim Erkalten grüne Flocken aus.

Nitrosalicylsaure Magnesia ist in Wasser leicht löslich.

Nitrosalicylsaures Natron. Die gelbe Lösung der Säure in Natronlauge giebt beim Eindampfen Krystalle des Natronsalzes.

Nitrosalicylsaures Quecksilberoxydul, saures, $Hg_2O\,.\,HO\,.\,C_{14}H_3(NO_4)O_4 + 10\,HO$, wird durch Fällung des Kalisalzes mittelst salpetersaurem Quecksilberoxydul als gelber Niederschlag erhalten. Das Salz ist in heissem Wasser wenig löslich und durch Salzsäure schwer zersetzbar.

Nitrosalicylsaures Silberoxyd, saures: $AgO\,.\,HO\,.\,C_{14}H_3(NO_4)O_4$. Nitrosalicylsaures Ammoniumoxyd, nicht aber das Kalisalz oder die freie Säure geben mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben, aus heisser wässeriger Lösung in Nadeln krystallisirenden Niederschlag, welcher sich am Lichte dunkler färbt und beim Verbrennen reines Silber hinterlässt. Die heisse wässerige Säure löst Silberoxyd auf. Bei längerem Kochen wird Silber reducirt.

Nitrosalicylsaurer Strontian. Die wässerige Säure löst das Strontianhydrat mit gelber Farbe auf.

Binitrosalicylsäure: $C_{14}H_4(NO_4)_2O_6 = 2\,HO\,.\,C_{14}H_2(NO_4)_2O_4$ oder $\left.\begin{matrix}C_{14}H_2(NO_4)_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$. — Dieselbe ist von Cahours [1]) aus der

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIX, S. 232.

Binitromethylsalicylsäure (S. 99) durch Kochen desselben mit Kalilauge dargestellt worden. Das hierbei niederfallende gelbe Kalisalz wird bei 50°C. in Vitriolöl gelöst, worauf beim allmäligen Verdünnen mit Wasser die Säure niederfällt. Sie ist identisch mit der aus den Zweigen von *Populus balsamifera* und *P. nigra* von Stenhouse [1]) dargestellten Nitropopulinsäure. Um sie auf diese Weise zu erhalten, werden die zerschnittenen Zweige mit heissem Wasser ausgezogen und der Auszug bis zur Syrupsconsistenz eingedampft; dieser wird nun 24 Stunden lang mit Salpetersäure gelinde erwärmt, das Ganze zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit heissem Wasser extrahirt. Beim Neutralisiren der Lösung mit Kali fällt binitrosalicylsaures Kali nieder, verunreinigt durch Pikrinsäuresalz; eine verdünnte Lösung von kohlensaurem Kali zieht das erstere aus, man fällt es aus der Lösung durch verdünnte Salzsäure und zersetzt das niederfallende Kalisalz, wie oben angegeben, durch Schwefelsäure.

Aus heissem Wasser umkrystallisirt, bildet die Säure farblose Krystalle, welche 2 Aeq. (7,3 Proc.) Krystallwasser enthalten, das im Vacuum oder in gelinder Wärme entweicht. Bei höherer Temperatur ist sie schmelzbar und ohne Zersetzung sublimirbar. Sie ist in kaltem Wasser, Weingeist und Aether wenig löslich; sie löst sich in gelinde erwärmten Säuren; die Lösung in Schwefelsäure wird bei 100° C. zersetzt.

An der Luft erhitzt, verbrennt die Säure mit heller Flamme. Gegen starke Salpetersäure, Chlorsäure und Chlorkalk verhält sie sich wie die einfach nitrirte Säure, es entstehen die gleichen Zersetzungsproducte. Auch bildet sie wie diese meist gelbe Salze, welche beim Erhitzen verpuffen. Die Zusammensetzung der sauren Binitrosalicylsäure-Salze ist $MO . HO . C_{14}H_2(NO_4)_2O_4$ oder $\left.\begin{matrix}C_{14}H_2(NO_4)_2O_2\\H.M\end{matrix}\right\}O_4$, die der normalen Salze $2MO . C_{14}H_2(NO_4)_2O_4$ oder $\left.\begin{matrix}C_{14}H_2(NO_4)_2O_2\\M_2\end{matrix}\right\}O_4$.

Binitrosalicylsaures Ammoniumoxyd, saures, $NH_4O . HO . C_{14}H_2(NO_4)_2O_4$, wird aus der Lösung der Säure in Ammoniak beim Abdampfen in kleinen Nadeln erhalten.

Binitrosalicylsaurer Baryt, saurer: $BaO.HO.C_{14}H_2(NO_4)_2O_4$. Setzt man zur heissen Lösung der Säure so lange Barytwasser als der Niederschlag sich wieder löst, so erhält man beim Erkalten Krystallkörner des Salzes.

Binitrosalicylsaurer Baryt, neutraler, $2BaO.C_{14}H_2(NO_4)_2O_4 + HO$, wird in sehr kleinen Krystallen erhalten, wenn man die Säurelösung so lange mit Barytwasser versetzt, als noch Fällung erfolgt.

Binitrosalicylsaures Bleioxyd. Eine Lösung des Kalksalzes giebt mit neutralem und basisch-essigsaurem Bleioxyd Niederschläge.

Binitrosalicylsaures Eisen. Die Lösung der Säure färbt Eisenoxydulsalze gelb und Eisenoxydsalze roth.

Binitrosalicylsaures Kali, neutrales, $2KO.C_{14}H_2(NO_4)_2O_4 + HO$, bildet sich bei Zersetzung des zweifach nitrirten Gaultheriaöls mittelst überschüssigen Kalis, und besteht aus gelbrothen atlasglän-

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVIII, S. 1.

zenden Krystallen, welche sich beim Kochen mit Kali allmälig zu zersetzen scheinen.

Binitrosalicylsaures Kali, saures, $KO.HO.C_{14}H_2(NO_4)_2O_4$, krystallisirt aus der Lösung des neutralen Salzes in verdünnter Salpetersäure in kleinen Säulen. Es ist in Wasser weniger löslich als das Ammoniumoxydsalz, ganz unlöslich in Weingeist und Aether, hingegen leicht löslich in verdünnten Alkalien, woraus es durch Säuren wieder gefällt wird. Es verpufft nicht so stark als das neutrale Salz. — Das Salz kann auch durch Sättigung der Säure mit Potasche erhalten werden.

Binitrosalicylsaures Natron, saures, $NaO.HO.C_{14}H_2(NO_4)_2O_4$, durch Sättigen der Säure mit Soda erhalten, krystallisirt in kleinen Nadeln, die leichter löslich sind als das Kalisalz. — Das neutrale Salz wird man ebenso wie das entsprechende Kalisalz erhalten können.

Binitrosalicylsaures Silberoxyd, saures, $AgO.HO.C_{14}H_2(NO_4)_2O_4$ durch Sättigung der heissen Säurelösung mit kohlensaurem Silberoxyd dargestellt, bildet kleine Krystallkörner.

Trinitrosalicylsäure ist nur in ihrem sauren Methyläther bekannt, dessen Beschreibung bei den Salzen (S. 100) folgt (Cahours).

Sf.

Salicylsäureanhydrid. Der Körper, welchen man gewöhnlich mit diesem Namen bezeichnet, ist das Oxyd des als einbasisch betrachteten Radicals Salicyl, $C_{14}H_5O_4$, und man betrachtet das Anhydrid entweder als $(C_{14}H_5O_4)O$ oder als $\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_4\\C_{14}H_5O_4\end{matrix}\right\}O_2$. Die Darstellung der Verbindung entspricht völlig derjenigen eines Anhydrids einer einbasichen Säure. Man lässt nämlich, nach Gerhardt[1]), Phosphoroxychlorid auf salicylsaures Alkali einwirken und zieht aus dem Product der Reaction das Anhydrid durch siedenden Alkohol aus. Beim Erkalten erhält man ein dickes Oel, welches später erstarrt. Aus kochendem Aether setzt sich das Anhydrid als pflasterähnliche Masse ab. Beim Kochen mit Wasser oder Alkalien wird das Salicylsäurehydrat regenerirt.

Es ist bereits am betreffenden Orte angeführt worden, dass die Existenz von sogenannten Doppelanhydriden sehr zu Gunsten der verdoppelten Formeln für die Anhydride spricht. Solche Doppelanhydride sind nun auch von der Salicylsäure bekannt.

Das Aceto-Salicylsäureanhydrid, $\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_4\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2$, wird bei Einwirkung von Acetylchlorür auf salicylsaures Alkali erhalten. Das dickflüssige Product der Reaction wird allmälig fest. Mit Alkali wird die Verbindung in Essigsäure- und Salicylsäure-Salze umgewandelt (Gerhardt).

Das Benzo-Salicylsäureanhydrid, $\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_4\\C_{14}H_5O_2\end{matrix}\right\}O_2$, wird auf ähnliche Weise mittelst Benzoylchlorür als salbenähnliche Masse erhalten, welche in Alkohol und Aether löslich ist. Beim Kochen mit Wasser nimmt die Verbindung 2 Aeq. desselben auf und verwandelt sich in Salicylsäure und Benzoësäure; bei der trockenen Destillation giebt sie benzoësaures Phenyloxyd (Gerhardt).

---

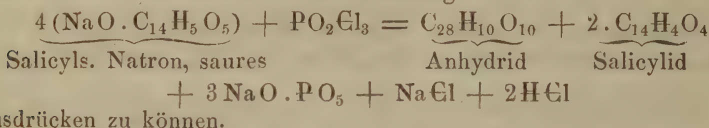
[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXVII. p. 322.

Man könnte die im Vorhergehenden beschriebenen drei Verbindungen in Rücksicht auf die zweibasische Natur der Salicylsäure vielleicht den sauren Aethern an die Seite stellen und sie als

$$\left.\begin{matrix} C_{14}H_4O_2 \\ C_{14}H_5O_4 \, . \, H \end{matrix}\right\} O_4, \quad \left.\begin{matrix} C_{14}H_4O_2 \\ C_4H_3O_2 \, . \, H \end{matrix}\right\} O_4 \text{ und } \left.\begin{matrix} C_{14}H_4O_2 \\ C_{14}H_5O_2 \, . \, H \end{matrix}\right\} O_4$$

betrachten.

Bei Besprechung der Bildungsweise der Anhydride (s. d. Art.) ist auch eine allgemeine Formel für den dabei stattfindenden Vorgang gegeben worden, und nach dieser sollte ein Entweichen von Salzsäuregas nicht stattfinden. Ein solches findet aber bei der Darstellung des Salicylsäureanhydrids wohl statt. Andererseits löst sich das Product der Reaction nicht vollständig in kochendem Weingeist, sondern es bleibt noch eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{14}H_4O_4$ zurück. In Rücksicht auf diese beiden Umstände glaubt Gerhardt [1]) die bei Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf salicylsaures Natron stattfindende Reaction durch die Gleichung



$$\underbrace{4(NaO \, . \, C_{14}H_5O_5)}_{\text{Salicyls. Natron, saures}} + PO_2Cl_3 = \underbrace{C_{28}H_{10}O_{10}}_{\text{Anhydrid}} + \underbrace{2 \, . \, C_{14}H_4O_4}_{\text{Salicylid}}$$
$$+ 3NaO \, . \, PO_5 + NaCl + 2HCl$$

ausdrücken zu können.

Den in Wasser, Weingeist und Aether unlöslichen Theil der erhaltenen Masse bezeichnet Gerhardt mit Bezug auf eine zu der Milchsäure in ähnlichem Verhältniss stehende Verbindung (s. Lactid) als Salicylid, Formel $C_{14}H_4O_4$. Da die Salicylsäure jetzt als eine zweibasische Säure erkannt ist, so liegt es sehr nahe, das Salicylid als das Oxyd des zweibasischen Salicylradicals, $C_{14}H_4O_2 \, . \, O_2$, oder vielmehr als das Anhyrid der zweibasischen Salicylsäure zu betrachten: $C_{14}H_6O_6 - 2\,HO = C_{14}H_4O_4$.

Das Salicylid schmilzt beim Erwärmen und erstarrt zu einer durchsichtigen Masse. Durch Kalilauge wird es nach kurzer Zeit in salicylsaures Kali übergeführt. Eine kochende Sodalösung greift das Salicylid nicht an. *Sf.*

Salicylsaure Salze. Die Salicyläure bildet mit den Metallen oder ihren Oxyden die Salicylsäure-Salze, die Salicylate, und da die Säure eine zweibasische ist, so haben wir auch zwei Reihen von Salzen: die sauren Salicylsäure-Salze, $MO \, . \, HO \, . \, C_{14}H_4O_4 = \left.\begin{matrix} C_{14}H_4O_2 \\ H \, . \, M \end{matrix}\right\} O_4$ (die früheren neutralen Salze der einbasischen Säure), und die normalen Salze (oder neutralen Salze der zweibasischen Säure) $2\,MO \, . \, C_{14}H_4O_4 = \left.\begin{matrix} C_{14}H_4O_2 \\ M_2 \end{matrix}\right\} O_4$.

Die Salicylsäure-Salze liefern bei der trockenen Destillation die gleichen Producte wie die Säure, nämlich Phenylalkohol und Kohlensäure, welche letztere unter Umständen mit der Basis als Carbonat verbunden bleibt.

Salicylsaures Aethyloxyd, neutrales, $2\,C_4H_5O \, . \, C_{14}H_4O_4$, kann durch Einwirkung von Jodäthyl auf saures salicylsaures Aethyloxyd erhalten werden. Im Allgemeinen finden sich über die neutralen

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXVII, p. 323.

Aether der Salicylsäure nur wenige Angaben, da sie meistens nicht genauer untersucht worden. Sie enthalten 2 Aeq. Radical und wurden auch nach der früheren Betrachtungsweise als neutrale Aether angesprochen, indem man 1 Aeq. des Aetherradicals als mit dem Säureradical verbunden betrachtete; so hielt man die heute als $2\,C_4H_5O\,.\,C_{14}H_4O_4$ oder $\left.\begin{matrix}C_{14}H_4O_2\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}O_4$ betrachtete Verbindung für $C_4H_5O\,.\,HO\,.\,C_{14}H_3(C_4H_5)O_4$, oder $\left.\begin{matrix}C_{14}H_4(C_4H_5)O_4\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$.

Salicylsaures Aethyloxyd, saures, oder Aethylsalicylsäure, $C_4H_5O\,.\,HO\,.\,C_{14}H_4O_4$, wird erhalten, indem man 4 Thle. Weingeist mit 3 Thln. Salicylsäure und 2 Thln. Schwefelsäure destillirt, den Aether aus dem Destillat durch Wasser ausscheidet und einige Male über Chlorcalcium rectificirt (Cahours[1]). Man kann es auch durch gegenseitige Zersetzung von Salicylchlorür mit absolutem Alkohol erhalten, wobei Salzsäure entweicht (Gerhardt[2]).

Dieser Aether ist ein farbloses, angenehm riechendes Oel von 1,097 specif. Gewicht (Baly) und 225°C. (Cahours), 229,5°C. (Baly) Siedepunkt[3]).

Chlor, Brom und Salpetersäure bilden damit substituirte Säuren. — Kochende concentrirte Salpetersäure lässt Pikrinsäure entstehen. Beim Kochen mit Alkalien erhält man Weingeist und salicylsaures Salz. — Ammoniak bildet Salicylaminsäure. Die trockene Destillation mit Aetzbaryt bewirkt die Bildung von kohlensaurem Baryt und Salithol oder Phenyläthyloxyd (s. Phenetol Bd. VI, S. 192). Die Chloride von Phosphor, Benzoyl, Methyl, Aethyl und Amyl wirken wie bei Methylsalicylsäure. Das Kali- und Natronsalz der Aethylsalicylsäure ist löslich, weniger das Barytsalz.

Bromsalicylsaures Aethyloxyd, saures, Bromäthylsalicylsäure: $C_4H_5O\,.\,HO\,.\,C_{14}H_3BrO_4$. Diese der entsprechenden Methylverbindung sehr ähnliche Säure entsteht, wenn Brom auf überschüssige Aethylsalicylsäure einwirkt. Aus ihrer Lösung in Alkohol krystallisirt sie in feinen Nadeln (Cahours).

Bibromsalicylsaures Aethyloxyd, saures, Bibromäthylsalicylsäure, $C_4H_5O.HO.C_{14}H_2Br_2O_4$, entsteht bei Einwirkung von überschüssigem Brom auf Aethylsalicylsäure unter Erwärmung und Entwickelung von Bromwasserstoff, und erscheint, aus Alkohol umkrystallisirt, in glänzenden Schuppen. Bei gelinder Wärme ist die Verbindung schmelzbar und erstarrt beim Erkalten in würfelförmigen Krystallaggregaten wie Wismuth. Die Säure ist sublimirbar. Mit Ammoniak entsteht ein gebromtes Amid. Das Kalisalz ist in Wasser löslich (Cahours).

Bichlorsalicylsaures Aethyloxyd, saures, Bichloräthylsalicylsäure: $C_4H_5O\,.\,HO\,.\,C_{14}H_2Cl_2O_4$. Man stellt dieselbe dar, indem man so lange Chlorgas in auf etwa 90°C. erwärmte Aethylsalicylsäure leitet, bis die flüssige Masse erstarrt. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man die Säure in farblosen glänzenden Tafeln (Cahours).

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. X, p. 360; T. XXVII, p. 463; Compt. rend. T. XXVIII, p. 586. — Baly, Quart. Journ. of the chem. soc. T. II, p. 28.

[2]) Compt. rend. T. XXXVIII, p. 32. — [3]) In Gmelin's Handbuch befinden sich Angaben Delff's über das specifische Gewicht und den Siedepunkt, welche indessen nicht hierher gehören, sondern sich auf die Methylsalicylsäure beziehen.

Nitrosalicylsaures Aethyloxyd, saures, Nitráthylsalicylsäure: $C_4H_5O.HO.C_{14}H_3(NO_4)O_4$. Aus der rothgelben Flüssigkeit, welche man erhält, wenn man rauchende Salpetersäure unter guter Abkühlung mit Aethylsalicylsäure mischt, wird bei Zusatz von Wasser ein schweres Oel niedergeschlagen, welches nach einiger Zeit zu einer gelblichen Masse erstarrt. Diese Erstarrung wird befördert, wenn man nach dem Waschen mit Wasser die freie Säure durch einige Tropfen Ammoniak abstumpft. Aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt, erhält man die Säure in gelblichen seideglänzenden Nadeln, welche bei der Temperatur des kochenden Wassers schmelzen, beim Kochen mit Alkali nitrosalicylsaures Salz und Weingeist, beim Behandeln mit Ammoniak nach einiger Zeit nitrosalicylaminsaures Salz und Weingeist bilden und sich in kalten verdünnten Alkalien unter Bildung von Salzen auflösen (Cahours).

Binitrosalicylsaures Aethyloxyd, saures, Biniträthylsalicylsäure: $C_4H_5O.HO.C_{14}H_2(NO_4)_2O_4$. Man erhält sie entweder wie die entsprechende Methylverbindung mittelst Salpeterschwefelsäure, oder indem man eine mit Salzsäuregas gesättigte Lösung von Binitrosalicylsäure in absolutem Alkohol mit Wasser fällt und das alsbald erstarrende Oel aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Die vereinigte Säure bildet gelbliche, leicht schmelzbare Tafeln, die mit kalten verdünnten Alkalien krystallisirbare Salze bilden, hingegen beim Kochen mit Alkali sich zersetzen in Weingeist und binitrosalicylsaures Salz (Cahours).

Salicylsaures Aethyl-Benzoyloxyd, $C_4H_5O.C_{14}H_5O_3.C_{14}H_4O_4$, wird aus Chlorbenzoyl und Aethylsalicylsäure wie die analogen Verbindungen dargestellt. Es scheidet sich aus der Lösung in Alkohol oder Aether als ein später krystallinisch erstarrendes Oel ab (Gerhardt).

Salicylsaures Ammoniumoxyd, saures, $NH_4O.HO.C_{14}H_4O_4$, durch Sättigung dargestellt, ist in Wasser leicht löslich. Beim Abdampfen erhält man es in glänzenden Blättchen oder Nadeln, welche bei 126° C. schmelzen, bei höherer Temperatur Ammoniak entwickeln und sich endlich, wie früher angegeben, vollständig zersetzen. Die Angabe von Cahours, dass sich hierbei Salicylaminsäure bilde, konnte Limpricht nicht bestätigen. Die Krystallform des Salzes ist von Marignac[1]) als monoklinometrisch bestimmt worden, mit der Flächencombination: $\infty P (\infty P \infty)$ $0P + P$; im klinodiagonalen Hauptschnitt ist die Neigung von $\infty P : \infty P = 117^0\ 24'$, von $+P : +P = 119^0\ 50'$, von $0P : \infty P = 121^0$ und von $0P : +P = 124^0\ 12'$.

Salicylsaures Amyloxyd, saures, Amylsalicylsäure: $C_{10}H_{11}O.HO.C_{14}H_4O_4$. Bei Einwirkung von Amylalkohol auf Salicylchlorür erhält man eine, nach Drion[2]), farblose, stark lichtbrechende, angenehm riechende, bei 270° C. siedende Flüssigkeit, welche schwerer ist als Wasser und sich nicht darin auflöst. Beim Kochen mit Kali giebt sie salicylsaures Kali und Amylalkohol, mit kalter Kalilauge hingegen amylsalicylsaures Kali.

Salicylsaures Amyl-Aethyloxyd, $C_{10}H_{11}O.C_4H_5O.C_{14}H_4O_4$, wird durch Einwirkung von Jodäthyl oder Jodamyl auf Aethylsalicylsäure erhalten (Cahours).

Salicylsaures Amyl-Benzoyloxyd scheint bei Einwirkung von

---

[1]) A. a. O. p. 85 (s. S. 84). — [2]) Compt. rend. T. XXXVIII, p. 123.

Benzoylchlorür auf Amylsalicylsäure zu entstehen. Es entweicht Salzsäure und man erhält eine in Nadeln krystallisirende Substanz (Gerhardt). Nach Drion[1]) entsteht eine harzige, schwierig erstarrende Masse.

Salicylsaurer Baryt, saurer, $BaO . HO . C_{14}H_4O_4 + HO$, wird durch Kochen der Säure mit kohlensaurem Baryt dargestellt. Aus der heiss filtrirten Lösung erhält man das Salz beim Verdunsten in kurzen concentrisch vereinigten glänzenden Nadeln, 1 Aeq. Krystallwasser enthaltend, welches erst bei 218° C. vollständig entweicht. Setzt man zu einer kochenden concentrirten Lösung des Salzes ebenfalls concentrirtes Barytwasser, so krystallisirt

Salicylsaurer Baryt, neutraler, $2BaO . C_{14}H_4O_4 + 4HO$, in kleinen farblosen Blättchen, welche das Krystallwasser bei 140° C. verlieren. Das Salz reagirt alkalisch; durch Kohlensäure wird es in kohlensauren Baryt und saures Salz zersetzt. Es ist selbst in heissem Wasser nur wenig löslich.

Salicylsaures Bleioxyd, saures, $PbO . HO . C_{14}H_4O_4 + HO$, entsteht, wenn überschüssige Lösung von Salicylsäure mit Bleiweiss gekocht wird, oder bei Fällung des Kali- oder Ammoniumoxydsalzes durch Bleizuckerlösung. Aus der Lösung in heissem Wasser erhält man beim Erkalten durchsichtige Krystalle, welche bei 140° bis 150° C. 1 Aeq. Krystallwasser verlieren und dabei undurchsichtig werden. Wird das Salz längere Zeit mit Wasser gekocht, so zerfällt es in Salicylsäure und

Salicylsaures Bleioxyd, neutrales, $2PbO . C_{14}H_4O_4$. Dieses Salz kann auch erhalten werden, indem man eine concentrirte heisse Lösung des sauren Salzes durch Bleiessig fällt. Es ist ein alkalisch reagirendes weisses wasserfreies Krystallpulver, welches durch Kohlensäure wie das Barytsalz zersetzt wird.

Salicylsaures Bleioxyd, basisches, $2PbO . C_{14}H_4O_4 + 3PbO$, erhält man, wenn eine siedende Lösung des sauren Salzes allmälig mit Ammoniak versetzt und so lange gekocht wird, bis der Niederschlag sich in weisse glänzende Blättchen umgewandelt hat.

Salicylsaures Kali, saures, $KO . HO . C_{14}H_4O_4 + HO$, wird dargestellt, indem man die Säure mit Potasche sättigt, zur Trockne abdampft, den Rückstand mit Weingeist auskocht und zur Krystallisation verdunstet. Man erhält farblose glänzende Nadeln, welche aus Wasser im Vacuum mit 1 Aeq. Krystallwasser (4,9 Proc.) anschiessen, das bei 175° C. entweicht. Im feuchten Zustande setzt sich das Salz sehr bald zu einer schwarzen Masse um, welche vielleicht mit dem Zersetzungsproduct des salicyligsauren Kalis identisch ist. Das Salz ist auch in Aether löslich.

Salicylsaurer Kalk, saurer, $CaO . HO . C_{14}H_4O_4 + 2HO$, wird wie das entsprechende Barytsalz dargestellt; es ist in kaltem Wasser löslich und kann daraus bei allmäligem Verdunsten in ausgebildeten Octaëdern erhalten werden. Mischt man die heisse concentrirte Lösung desselben mit Zucker und einer Lösung von Kalksaccharat, welche soviel überschüssigen Zucker enthält, dass sie sich beim Kochen nicht trübt, so scheidet sich bei fortgesetztem Erwärmen auf dem Wasserbade

---

[1]) Compt. rend. T. XXXVIII, p. 123.

Salicylsaurer Kalk, neutraler, $2CaO . C_{14}H_4O_4 + 2HO$, als ein sandiges, in Wasser unlösliches Pulver ab, welches bei 100° C. getrocknet noch 2 Aeq. Krystallwasser zurückhält; diese entweichen bei längerem Erhitzen auf 180° C. Kohlensäure wirkt in derselben Weise zersetzend, wie beim Barytsalz.

Salicylsaures Kupferoxyd, saures, $CuO . HO . C_{14}H_4O_4 + 4HO$, wird durch Zersetzung von saurem Barytsalz durch Kupfervitriol und Eindampfen der vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit in gelinder Wärme in blaugrünen Nadeln erhalten, welche 4 Aeq Krystallwasser enthalten; diese entweichen unter 100°C., wobei sich das Salz dunkler färbt; über 100° C. erhitzt, lässt es freie Säure entweichen. In Wasser, Weingeist und Aether ist es mit grüner Farbe löslich. Längere Zeit mit Wasser gekocht, wird es in eine grüne harzige Masse übergeführt, welche mit frischem Wasser gekocht pulveriges

Salicylsaures Kupferoxyd, neutrales, $2CuO . C_{14}H_4O_4 + 2HO$, giebt. Das gelbgrüne Pulver verliert bei mässiger Wärme das Krystallwasser und wird bei 180°C. vollständig zersetzt. Es ist wenig in Wasser und nicht in Weingeist und Aether löslich.

Salicylsaures Kupferoxyd-Kali, $CuO . KO . C_{14}H_4O_4 + 4HO$, fällt nieder auf Zusatz von Salicylsäure zu einer Lösung von weinsteinsaurem Kupferoxyd in überschüssiger concentrirter Kalilauge als hellgrüner krystallinischer Niederschlag, welcher nach dem Umkrystallisiren aus wenig warmem Wasser in smaragdgrünen rhombischen Tafeln erscheint, die in Wasser leicht löslich sind, unlöslich hingegen in Weingeist und Aether. Wird die wässerige Lösung gekocht, so scheidet sich allmälig Kupferoxyd ab und es bleibt saures salicylsaures Kali in Lösung. Das Krystallwasser entweicht schon unter 100° C. Wird die Lösung des Salzes mit Chlorbarium versetzt, so bildet sich

Salicylsaurer Kupferoxyd-Baryt, $CuO . BaO . C_{14}H_4O_4 + 4HO$, als ein zeisiggrüner krystallinischer Niederschlag, der sich nicht in Wasser löst. Das Krystallwasser fängt schon bei 35° C. zu entweichen an.

Salicylsaure Magnesia, saure, mit Magnesiahydrat oder Carbonat dargestellt, bildet farblose Nadeln, welche sich in kaltem Wasser leicht lösen.

Salicylsaures Methyloxyd, neutrales: $2C_2H_3O . C_{14}H_4O_4$. Lässt man auf salicylsaures Methyloxyd-Kali Jodmethyl einwirken, so bildet sich Jodkalium und der neutrale Aether. Es ist eine bei 248° C. siedende Flüssigkeit [1]).

Salicylsaures Methyloxyd, saures, Methylsalicylsäure, Gaultheriasäure, $C_{16}H_8O_6 = C_{14}H_5(C_2H_3)O_6$ oder $C_2H_3O . HO . C_{14}H_4O_4$, ist eine der wichtigsten Salicylverbindungen, weil sie häufig den Ausgangspunkt zur Darstellung vieler anderen bildet. Sie findet sich in dem ätherischen Oel von *Gaultheria procumbens* und bildet etwa $^9/_{10}$ desselben (Cahours [2]); identisch damit scheint das aus der Rinde von *Betula lenta* dargestellte Oel zu sein (vergl. Bd. III, S. 404). Man reinigt das Gaultheriaöl, indem man es durch wiederholte Destillation von einem mit dem Terpentinöl isomeren Kohlenwasserstoff trennt und das bei

[1]) Cahours, Compt. rend. T. XXXIX, p. 256. — [2]) Compt. rend. T. XVI, p. 853; T. XXXIX, p. 255; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. X, p. 327.

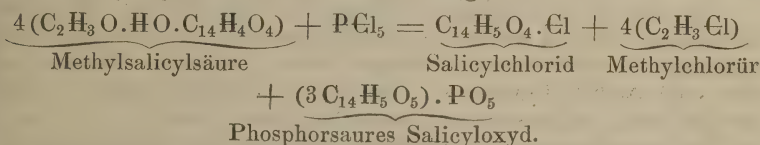
etwa 222° C. Uebergehende auffängt [1]). Nach Winckler [2]) ist sie auch in dem Destillate von *Monotropa hypopitis* enthalten. — Cahours stellte das Oel auch künstlich dar, indem er Salicylsäure mit dem gleichen Gewicht Holzgeist und dem halben Gewicht Schwefelsäure destillirte. — Nach Gerhardt [3]) erhält man es auch durch Einwirkung von Holzgeist [4]) auf Salicylchlorür, wobei das Chlor als Salzsäure entweicht. In beiden Fällen wird es durch fractionirte Destillation gereinigt.

Man erhält dann ein farbloses, angenehm riechendes, gewürzhaft schmeckendes Oel, welches, nach Cahours, bei 10° C. ein specif. Gewicht von 1,18 besitzt, bei 222° C. siedet und dessen Dampfdichte = 5,42 ist. Nach Kopp [5]) ist das specif. Gewicht bei 16° C. = 1,1819 oder bei 0° C. = 1,1969. Der Siedepunkt bei 742,3mm = 223° C. und das specifische Volumen beim Siedepunkte = 156,2 bis 157,0 (berechnet 159,8). Für die Raumerfüllung des Aethers bei der Temperatur t^0 in Bezug auf das Volumen bei 0° als Einheit giebt Kopp die Formel:

$$V = 1 + 0{,}0008436\, t + 0{,}00000040082\, t^2 + 0{,}000000025505\, t^3,$$

welche zwischen 8°,5 und 168°,2 C. bestimmt wurde; den Brechungsexponenten hat Delffs = 1,5235 angegeben. Die Verbindung ist in Weingeist, Aether, Terpentinöl und Citronöl leicht löslich, sie löst sich kaum in Wasser, ertheilt ihm jedoch ihren Geruch und Geschmack. Die Methylsalicylsäure gehört zu den wenigen Aethersäuren, welche unzersetzt destillirbar sind und sich in Wasser nur wenig lösen.

Von den bei der Einwirkung verschiedener Agentien auf Methylsalicylsäure entstehenden Umsetzungsproducten sind eine Anzahl bereits im Früheren beschrieben. So das bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid neben Chlormethyl und Phosphorchlorid entstehende Salicylchlorür. In Rücksicht auf den Umstand, dass verhältnissmässig wenig PO_2Cl_3 erhalten wird und dass bei Zersetzung des Chlorürs durch Weingeist stets ein Rückstand bleibt, glaubt Gerhardt, dass noch eine secundäre Reaction stattfinde und sich hierbei neutrales phosphorsaures Salicyloxyd bilde nach der Gleichung:



$$\underbrace{4(C_2H_3O.HO.C_{14}H_4O_4)}_{\text{Methylsalicylsäure}} + PCl_5 = \underbrace{C_{14}H_5O_4.Cl}_{\text{Salicylchlorid}} + \underbrace{4(C_2H_3Cl)}_{\text{Methylchlorür}}$$
$$+ \underbrace{(3\,C_{14}H_5O_5).PO_5}_{\text{Phosphorsaures Salicyloxyd.}}$$

Nach Couper [6]) entweicht beim Mischen von 2 Thln. Phosphorperchlorid und 1 Thl. Methylsalicylsäure Salzsäure und Chlormethyl, und bei der Destillation geht erst Chlorid und Oxychlorid von Phosphor über; die Temperatur steigt dann schnell über 280° C., worauf der grössere Theil zwischen 285° und 295° C. überdestillirt, während eine schwarze, beim Erkalten erstarrende Masse zurückbleibt. Das bei 290° C. erhaltene Destillat ist eine farblose Flüssigkeit, $C_{14}H_4Cl_3PO_6$, Salicyltrichlorphosphat, das ist Salicyl-Phosphorsäure, $C_{14}H_4O_4$.

---

[1]) Cahours, a. a. O. u. Procter, Journ. de pharm. T. III, p. 275. — [2]) Neues Jahrb. f. Pharm. Bd. VII, S. 107. — [3]) Compt. rend. T. XXXVIII, p. 32. — [4]) In Gmelin's Handbuch ist irrthümlich „absoluter Alkohol" angegeben. — [5]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIV, S. 257. — [6]) Compt. rend. T. XLVI, p. 1107 u. 1238; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIX, S. 369; Chem. Centralbl. 1858, S. 540.

PO_5, in welcher 3 Aeq. O durch 3 Aeq. Cl ersetzt sind. Wird das Trichlorophosphat rasch erhitzt, so zersetzt es sich in Salzsäure und Salicylmonochlorophosphat, $C_{14}H_4ClPO_8$ (wohl bei Gegenwart von Feuchtigkeit), welches bei 300° C. als farblose Flüssigkeit überdestillirt. Die beiden Chlorverbindungen ziehen an der Luft leicht Feuchtigkeit an, es bildet sich Salzsäure, und indem Sauerstoff statt Chlor in die Verbindung eintritt und Wasser gebunden wird, entsteht Salicyl-Phosphorsäure, $C_{14}H_7PO_{12} = 3HO.C_{14}H_4O_4.PO_5$, eine dreibasische gepaarte Säure, die noch nicht weiter untersucht ist.

Ammoniak bildet mit der Methylsalicylsäure Holzgeist und Salicylaminsäure. — Kalilauge im Ueberschuss lässt beim Erwärmen sehr bald, in der Kälte nach einigen Stunden Holzgeist und saures salicylsaures Kali entstehen; es ist dies die gewöhnliche Darstellungsweise der Salicylsäure. — Mit einem Ueberschuss von wasserfreiem Baryt destillirt, zersetzt sie sich der Salicylsäure ganz analog, man erhält nämlich kohlensauren Baryt und Methylphenyloxyd (Anisol). — Auf Zusatz einer genügenden Menge Kalium bildet sich eine feste Masse, welche sich alsbald entzündet. — Mit Chlorbenzoyl, Chlorcumyl und Chlorsuccinyl bildet sie unter Salzsäureentwickelung neutrale Verbindungen (s. S. 75). Chlor, Brom und Salpetersäure bilden Substitutionsproducte (s. flgd. S.). Jod löst sich mit brauner Farbe, ohne eine Substitution zu bewirken.

Mit den Metallen oder ihren Oxyden bildet die Methylsalicylsäure die methylsalicylsauren Salze, Methylsalicylate, $C_{16}H_7MO_6 = \left.\begin{matrix} C_{14}H_4O_2 \\ C_2H_3.M \end{matrix}\right\} O_4$ oder $MO.C_2H_3O.C_{14}H_4O_4$. Zink-, Blei-, Kupfer- und Quecksilbersalze geben mit einer Lösung des Kalisalzes Niederschläge.

Methylsalicylsaurer Baryt, $BaO.C_{16}H_7O_5 + HO$, wird aus heissem Barytwasser durch die freie Säure als weisser krystallinisch flockiger Niederschlag gefällt. Beim Erkalten und Eindunsten scheidet sich noch eine weitere Menge ab. Das Salz scheint 1 Aeq. Krystallwasser zu enthalten. Bei der trockenen Destillation zersetzt es sich wie oben angegeben in Kohlensäure, kohlensauren Baryt und Anisol.

Das methylsalicylsaure Kali, $KO.C_{16}H_7O_5$, fällt beim Schütteln von mässig concentrirter Kalilauge mit überschüssiger Säure in glänzenden wasserfreien Blättchen nieder, welche in Wasser, Alkohol und Aether löslich sind. Im feuchten Zustand erhitzt, zerlegt sich das Salz in Holzgeist und saures salicylsaures Kali.

Methylsalicylsaures Natron wird wie das Kalisalz dargestellt, ist demselben in seinem Verhalten ähnlich, indessen weniger löslich als dieses.

Abkömmlinge der Methylsalicylsäure.

Brommethylsalicylsäure: $C_2H_3O.HO.C_{14}H_3BrO_4$. Bei der Einwirkung von Brom auf abgekühlte Methylsalicylsäure bildet sie sich neben Bibrommethylsalicylsäure. Löst man die entstandene Krystallmasse in Weingeist, so schiesst letztere Säure an, während die Mutterlauge die Brommethylsalicylsäure krystallinisch absetzt. Die glänzenden Nadeln sind in Weingeist und Aether löslich, schmelzen schon bei 55° C. und lassen sich sublimiren. — Mit Kalilauge gekocht, bildet sie Holzgeist und bromsalicylsaures Kali; in der Kälte hingegen in Essigsäure lösliches brommethylsalicylsaures Kali. — Ammoniak bildet ein gebromtes Amid. Beim Abdampfen der ammoniakalischen

Lösung und Erhitzen des Rückstandes erhält man ein Sublimat von Salicylaminsäure (Cahours).

Bibrommethylsalicylsäure: $C_2H_3O.HO.C_{14}H_2Br_2O_4$. Wie oben angegeben, krystallisirt sie aus dem weingeistigen Auszuge zuerst, sie bildet glänzende Nadeln, die in Waser, Weingeist und Aether löslich sind, bei 145°C. schmelzen und sublimiren. Beim Kochen mit Alkalien bildet sie bibromsalicylsaure Salze, während sich beim Schütteln in der Kälte krystallinische Alkalisalze der Bibrommethylsalicylsäure bilden, welche durch stärkere Säuren leicht zersetzbar sind (Cahours).

Chlormethylsalicylsäure, $C_2H_3O.HO.C_{14}H_3ClO_4$, entsteht, nach Cahours[1]), bei Einwirkung von Chlor auf überschüssige Methylsalicylsäure unter Erwärmung und Entwickelung von Salzsäure. Sie ist noch nicht völlig rein erhalten worden.

Bichlormethylsalicylsäure: $C_2H_3O.HO.C_{14}H_2Cl_2O_4$. Behandelt man Methylsalicylsäure so lange mit Chlorgas als dieses noch einwirkt, so erhält man eine gelbe Krystallmasse, welche aus kochendem Alkohol in rhombischen Tafeln anschiesst, während die flüssige Chlormethylsalicylsäure im Alkohol gelöst bleibt. Die Krystalle schmelzen bei 104° C. und sublimiren bei höherer Temperatur unzersetzt. In Wasser sind sie unlöslich, hingegen löslich in Alkohol, Aether und Alkalien. Ammoniak bildet damit ein gechlortes Amid (Cahours, Procter).

Nitromethylsalicylsäure: $C_2H_3O.HO.C_{14}H_3(NO_4)O_4$. Rauchende Salpetersäure unter guter Abkühlung mit Gaultheriaöl zusammengebracht, bildet eine Krystallmasse, welche durch Wasser von Salpetersäure befreit und aus Weingeist umkrystallisirt wird. Man erhält dann gelbliche Nadeln, welche in Wasser wenig, leicht aber in Weingeist löslich sind, bei 90°C., und daher auch in kochendem Wasser, schmelzen und bei vorsichtigem Erhitzen sublimiren. Mit kochender Kalilauge bildet sie Holzgeist und nitrosalicylsaures Kali; mit Ammoniak nach Einigen eine gelbe Lösung von Nitrosalicylaminsäure. Beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure entsteht eine Binitrosäure. — Nitromethylsalicylsaures Kali und Natron sind lösliche Salze (Cahours).

Binitromethylsalicylsäure, $C_2H_3O.HO.C_{14}H_2(NO_4)_2O_4$, wird nach Cahours[2]) dargestellt, indem man Methylsalicylsäure in Salpetersäure tropfenweise einträgt und die gelbrothe Lösung dann mit etwa der achtfachen Menge Wassers verdünnt, wobei die Säure sich ausscheidet. Einige Male aus heissem Alkohol unkrystallisirt, bildet sie fast farblose Schuppen, welche in Wasser kaum und in kaltem Weingeist nur wenig löslich sind. Sie löst sich in Schwefelsäure, Salpetersäure und Königswasser, aus welchen kalt dargestellten Lösungen Wasser die unveränderte Säure abscheidet. In Salzsäure ist sie unlöslich. Sie schmilzt bei 125°C. und lässt sich sublimiren; bei raschem Erhitzen indessen erfolgt Verpuffung. Kochende Kalilauge verwandelt die Säure in Binitrosalicylat und Holzgeist. Kochende concentrirte Salpetersäure bildet Pikrinsäure, Salpeterschwefelsäure lässt eine Trinitrosäure entstehen. Die Lösung in Schwefelsäure scheint bei

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. X, p. 343. — [2]) Compt. rend. T. XXVII, p. 485.

allmäligem Erwärmen auf 75° bis 80° C. eine Sulfosäure zu bilden, es entwickelt sich Kohlensäure und Wasserzusatz fällt eine krystallisirte Substanz.

Das binitromethylsalicylsaure Kali und Natron entsteht durch Auflösen der Säure in den verdünnten Alkalien. Beim Abdampfen in gelinder Wärme sind sie krystallisirt zu erhalten. — Das auf gleiche Weise zu erhaltende binitromethylsalicylsaure Ammoniumoxyd bildet gelbe Nadeln, die in kaltem Wasser wenig löslich sind, leicht in heissem. — Das binitromethylsalicylsaure Silberoxyd wird aus dem vorigen Salze durch Silbernitrat als ein gelbes Pulver gefällt.

Trinitromethylsalicylsäure, $C_2H_3O.HO.C_{14}H(NO_4)_3O_4$, bildet sich bei der Darstellung der vorigen Verbindung und ist durch Abdampfen der Mutterlauge krystallisirt zu erhalten; auch durch Behandeln der Binitrosäure mit Salpeterschwefelsäure kann sie dargestellt werden. Man trennt sie von der Binitrosäure durch kalten Weingeist, worin sie viel leichter löslich ist (Cahours[1]).

Salicylsaures Methyl-Aethyloxyd, $C_2H_3O.C_4H_5O.C_{14}H_4O_4$, wird mittelst salicylsaurem Methyloxyd-Kali und Jodäthyl als eine bei 262° C. siedende Flüssigkeit erhalten (Cahours).

Salicylsaures Methyl-Amyloxyd, $C_2H_3O.C_{10}H_{11}O.C_{14}H_4O_4$, mittelst Jodamyl zu erhalten. Siedet über 300° C. (Cahours).

Salicylsaures Methyl-Benzoyloxyd: $C_2H_3O.C_{14}H_5O_3.C_{14}H_4O_4$. Lässt man gleiche Aequivalente Chlorbenzoyl und Methylsalicylsäure so lange in der Wärme auf einander reagiren als sich noch Dämpfe von Salzsäure entwickeln, so erhält man eine zähe Masse, welche allmälig krystallinisch erstarrt. Die durch kalte Kalilauge von einem Ueberschuss der angewandten Substanzen befreite Krystallmasse ist in Wasser unlöslich, leicht löslich jedoch in Weingeist und Aether, woraus sie in glänzenden monoklinometrischen Säulen zu erhalten ist. Durch schmelzendes Kali wird die Verbindung zersetzt, nicht aber durch heisse Kalilauge [2]).

Salicylsaures Methyl-Cumyloxyd, $C_2H_3O.C_{20}H_{11}O_3.C_{14}H_4O_4$, wird wie die vorige Verbindung mittelst Chlorcumyl erhalten. Die ölige Masse erstarrt auf Zusatz von Aether, besonders bei raschem Verdunsten desselben. Die Löslichkeitsverhältnisse gleichen denjenigen der Benzoylverbindung. Aus Aether kann man grosse glänzende Krystalle erhalten. Aus der heissgesättigten alkoholischen Lösung scheidet sie sich als ein später erstarrendes Oel ab (Gerhardt).

Salicylsaures Methyl-Succinyloxyd, $2(C_{14}H_4O_4.C_4H_2O_3.C_2H_3O)$ oder $[(2.C_2H_3O)C_{14}H_4O_4 + (C_8H_4O_6)''C_{14}H_4O_4]$, wird auf dieselbe Weise mittelst Succinylchlorür dargestellt und das braune Product der Reaction, nachdem es mit Kali gewaschen worden, aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält dann tafelförmige Aggregate faseriger Krystalle, welche sich in Aether wenig lösen (Gerhardt).

Salicylsaures Silberoxyd, saures: $AgO.HO.C_{14}H_4O_4$. Das durch doppelte Zersetzung von saurem salicylsauren Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd erhaltene weisse Präcipitat kann aus kochen-

---

[1]) Compt. rend. T. XXIV. p. 553. — [2]) Gerhardt, Compt. rend. T. XXXVIII, p. 32.

dem Wasser in starkglänzenden Krystallen erhalten werden. Dieselben gehören wie das Ammoniumoxydsalz dem monoklinometrischen Systeme an[1]) und zeigen nur die Combination der Flächen ∞ P . 0P. Im klinodiagonalen Hauptschnitt ist $\infty P : \infty P = 81^0\ 44'$ und $0P : \infty P = 103^0\ 40'$. *Sf.*

Salicylschwefelsäure. Sulfosalicylsäure. Eine gepaarte Salicylsäure. Formel: $C_{14}H_6S_2O_{12} = C_{14}H_6O_6 + S_2O_6$, oder $2HO.C_{14}H_4S_2O_{10} = 2HO.C_{14}H_4O_4.S_2O_6$. Die Säure bildet sich bei Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Salicylsäure. Sie ist zuerst von Cahours[2]) dargestellt, später von Mendius[3]) genauer untersucht. Zur Darstellung der Sulfosalicylsäure leitet man auf vollkommen trockene Salicylsäure so lange Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid, bis das Ganze in eine braungelbe gummöse Masse verwandelt ist. Diese Masse nimmt man in Wasser auf, wobei die unangegriffene Salicylsäure zurückbleibt, und sättigt die Lösung in der Wärme mit kohlensaurem Baryt. Es bildet sich löslicher sulfosalicylsaurer Baryt, während der Ueberschuss von Schwefelsäure als schwefelsaurer Baryt gefällt wird. Aus der warm filtrirten Flüssigkeit scheidet sich zum Theil beim Erkalten, zum Theil bei weiterem Eindampfen das Barytsalz aus, welches man durch eine berechnete Menge verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Man kann auch das Product der Einwirkung der beiden Säuren mit Bleioxyd sättigen und die abfiltrirte Lösung des Bleisalzes durch Schwefelwasserstoff zerlegen.

Die auf die eine oder andere Weise erhaltene Säurelösung kann zuerst über freiem Feuer concentrirt werden; die concentrirte Lösung muss man indessen über Schwefelsäure weiter abdunsten lassen. Man erhält dann concentrisch vereinigte lange seideglänzende Nadeln, welche unter dem Mikroskop als irregulär sechsseitige Prismen erscheinen. Man reinigt die Krystalle von anhängender Mutterlauge, indem man sie einige Zeit unter einer Glasglocke über absolutem Alkohol stehen lässt.

Die Sulfosalicylsäure ist in Wasser, Weingeist und Aether löslich und zieht aus der Luft Feuchtigkeit an. Sie schmilzt bei etwa 120° C. und erstarrt wieder krystallinisch. In höherer Temperatur zersetzt sie sich unter Bildung von Salicylsäure und Phenylalkohol. Salzsäure und Salpetersäure greifen die Säure nicht an; Schwefelsäureanhydrid scheint beim Erwärmen bis zu anfangender Zersetzung eine Disulfosäure zu liefern; Salpetersalzsäure lässt freie Schwefelsäure und Perchlorchinon entstehen.

Die Salicylsäure scheint mit den Eigenschaften einer einbasischen Säure in die Verbindung einzugehen, denn die Sulfosalicylsäure ist, nach Mendius, eine zweibasische Säure, während man, nach dem Gerhardt'schen Basicitätsgesetz, eine dreibasische Säure erwarten sollte, im Falle die Salicylsäure hier die Rolle einer zweibasischen Säure einnähme.

Die Sulfosalicylsäure ist eine starke Säure, sie verbindet sich direct mit den Basen, zersetzt die kohlensauren Salze und löst Zink unter Entwickelung von Wasserstoff. Sie bildet zwei Reihen von Salzen: saure sulfosalicylsaure Salze: $MO.HO.C_{14}H_4S_2O_{10} = \left.\begin{matrix}C_{14}H_4S_2O_8\\H.M\end{matrix}\right\}O_4$,

[1]) Marignac, a. a. O. — [2]) Compt. rend. T XVI, p. 853; T. XIX, p. 425.
[3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIII, S. 39.

und neutrale Salze, $2\,MO\,.\,C_{14}H_4S_2O_{10} = \left.\begin{matrix}C_{14}H_4S_2O_8\\M_2\end{matrix}\right\}O_4$. Sie werden entweder durch Sättigung oder durch doppelte Zersetzung dargestellt. Salze mit 3 Aeq. Metalloxyd konnten nicht erhalten werden.

Salicylschwefelsaures Aethyloxyd, $2\,C_4H_5O\,.\,C_{14}H_4S_2O_{10}$, wurde durch Zersetzung des Silbersalzes mittelst Aethyljodür dargestellt. Der Rückstand des ätherischen Auszugs krystallisirt aus warmem Alkohol in gypsähnlichen glänzenden Krystallen, die schon bei der Wärme der Hand eine wachsartige Consistenz erlangen und bei 56° C. vollständig schmelzen. In kochendem Wasser löst der Aether sich nicht, kann aber mit demselben überdestillirt werden. Er ist vollkommen neutral. Durch Einleiten von Salzsäure in die weingeistige Säurelösung kann er nicht erhalten werden.

Durch Erhitzen des Aethers mit einer gesättigten weingeistigen Ammoniaklösung in verschlossenem Raume erhält man beim Verdunsten in gelinder Wärme einen braunen, ammoniakalisch riechenden Syrup, welcher in Wasser, nicht aber in Aether löslich ist. Die im Uebrigen neutral reagirende Substanz konnte nicht krystallisirt erhalten werden. Ob sie Sulfosalicylamid ist, oder enthält, wurde nicht nachgewiesen.

Salicylschwefelsaures Ammoniumoxyd konnte nicht rein erhalten werden. Eine mit Ammoniak gesättigte Säurelösung lässt beim Eindampfen Ammoniak entweichen und liefert beim Eintrocknen in gelinder Wärme eine braune, grossblättrige, luftbeständige Masse, welche zu reinigen ohne Erfolg versucht wurde.

Salicylschwefelsaurer Baryt, neutraler, $2BaO.C_{14}H_4S_2O_{10} + 6HO$, wird erhalten beim Eindampfen der wässerigen Lösung je nach den Temperatur- und Concentrationsverhältnissen von äusserlich verschiedenem Ansehen. Beim Umkrystallisiren eines aus heiss concentrirter Lösung niedergefallenen Salzes erhielt Mendius durchsichtige, geschoben vierseitige Prismen mit zuweilen vierflächiger Zuspitzung. Die erste Krystallisation der eingeengten Mutterlauge bestand aus concentrisch gruppirten seideglänzenden Nadeln oder aus garbenförmigen Gruppen. Die weiter concentrirte Mutterlauge lieferte endlich warzenförmige Aggregate kleiner Nadeln. Die drei Salze haben dieselbe Zusammensetzung. — Von dem Krystallwasser entweichen 5 Aeq. bei 150° C. und das sechste erst bei 190° bis 200° C. Das Salz ist leicht löslich in heissem Wasser, wenig in kaltem und nicht in Alkohol oder Aether. Bei der trockenen Destillation des Salzes erhält man Phenylalkohol, während schwefelsaurer Baryt zurückbleibt.

Salicylschwefelsaurer Baryt, saurer, $BaO.HO.C_{14}H_4S_2O_{10} + 4HO$, wird wie die anderen sauren Salze dargestellt. Er krystallisirt in glasglänzenden, schiefen, irregulär sechsseitigen Prismen, welche bei 200° C. 4 Aeq. (11,19 Proc.) Krystallwasser verlieren. In seinen Löslichkeitsverhältnissen gleicht er dem neutralen Salze.

Salicylschwefelsaures Bleioxyd, neutrales, $2PbO\,.\,C_{14}H_4S_2O_{10}$, bildet kleine Warzen, die sich in Wasser wenig, in Alkohol gar nicht lösen und in höherer Temperatur schmelzen. Das Salz ist wasserfrei.

Salicylschwefelsaures Kali, neutrales, $2KO.C_{14}H_4S_2O_{10} + 4HO$, ist in Wasser sehr löslich, wenig in Alkohol und Aether. Der Rückstand der wässerigen Lösung, aus heissem Alkohol umkry-

stallisirt, liefert kleine Prismen, welche luftbeständig sind und 4 Aeq. Krystallwasser (10,8 Proc.) enthalten; dieses entweicht bei 180° C.

Salicylschwefelsaures Kali, saures, $KO.HO.C_{14}H_4S_2O_{10} + 4HO$, durch Vermischen gleicher Aequivalente Säure und neutralen Salzes dargestellt, bildet kugelig aggregirte seideglänzende Nadeln, die sich im feuchten Zustande leicht röthen, in Wasser leicht, wenig in Weingeist löslich sind. Das Salz enthält ebenfalls 4 Aeq. (13,32 Proc.) Krystallwasser, welches bei 180° C. fortgeht.

Ein anderthalbfach saures Salz, $3KO.HO.2C_{14}H_4S_2O_{10} + 4HO$, krystallisirt mit 2 Aeq. (3,2 Proc.) bei 200° C. entweichenden Krystallwassers, wenn man 1 Aeq. des neutralen Salzes mit weniger als 1 Aeq. freier Säure versetzt. Beim Abdampfen erhält man dünne seideglänzende Strahlen, welche ein von den vorigen Salzen wesentlich verschiedenes Ansehen darbieten. Leicht in Wasser, nicht in Alkohol löslich.

Salicylschwefelsaurer Kalk, neutraler, $2CaO.C_{14}H_4S_2O_{10} + 2HO$, krystallisirt mit 6,57 Proc. Wasser in halbkugeligen Aggregaten seideglänzender Nadeln, welche das Krystallwasser bei 200° C. abgeben. Er ist ebenfalls in Akohol und Aether unlöslich.

Salicylschwefelsaures Kupferoxyd neutrales, $2CuO.C_{14}H_2S_2O_{10}$ (bei 180° C.), wird durch Zersetzung des salicylschwefelsauren Baryts durch Kupfervitriol und Hinstellen der concentrirten Lösung über Schwefelsäure in Blumenkohl ähnlichen mikrokrystallinischen Formen erhalten. Das wasserfreie Salz ist luftbeständig und sehr leicht in Wasser löslich. Auch in heissem Weingeist löst sich etwas davon und scheidet sich beim Erkalten wieder aus.

Ein basisches Kupfersalz, von der Formel $2CuO.C_{14}H_4S_2O_{10} + 2CuO.4HO$, wird während des Eindampfens einer mit frischgefälltem Kupferoxydhydrat digerirten Säurelösung als grünes Pulver erhalten, während die Mutterlauge keine krystallinische Verbindung liefert. Das grüne Pulver erscheint unter dem Mikroskop als kleine sternförmig vereinigte Nadeln, welche ihr Krystallwasser bei 180° C. verlieren.

Salicylschwefelsaure Magnesia, neutrale, $2MgO.C_{14}H_4S_2O_{10} + 6HO$, krystallisirt in rectangulären Prismen, die in Wasser sehr löslich sind, so dass die concentrirte Lösung nur über Schwefelsäure Krystalle liefert. Die Krystalle werden an der Luft trübe. In Alkohol ist das Salz unlöslich. Die wässerige Lösung des Salzes wird nach Zusatz von Salmiak und Ammoniak durch phosphorsaures Natron erst beim Kochen gefällt. Bei 200° C. ist das Salz wasserfrei.

Salicylschwefelsaures Natron, neutrales, $2NaO.C_{14}H_4S_2O_{10} + 6HO$, krystallisirt aus der wässerigen Lösung in glasglänzenden, irregulär sechsseitigen Prismen, welche luftbeständig und in Alkohol und Aether unlöslich sind. Das Krystallwasser entweicht bei 200° C.

Salicylschwefelsaures Natron, saures, $NaO.HO.C_{14}H_4S_2O_{10} + 4HO$, wird wie das entsprechende Kalisalz erhalten. Es bildet glänzende, rhombische Blättchen, welche sich wie das neutrale Salz verhalten. Bei 180° C. verlieren sie alles Krystallwasser.

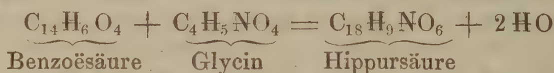
Salicylschwefelsaures Natron-Kali, $KO.NaO.C_{14}H_4S_2O_{10} + 8HO$, das einzige Doppelsalz der Sulfosalicylsäure, wird erhalten durch Sättigen des sauren Kalisalzes mit kohlensaurem Natron; es

krystallisirt in glänzenden rectangulären Prismen. Es ist in Weingeist und Aether unlöslich. Das Krystallwasser entweicht bei 200° C.

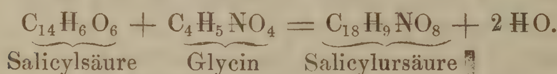
Salicylschwefelsaures Silberoxyd, neutrales, $2AgO . C_{14}H_4S_2O_{10} + 2HO$, wurde durch Sättigen der Säure mit frischgefälltem Silberoxyd dargestellt. Die Lösung in heissem Wasser bildet beim Erkalten eine Gallerte, welche sich nach einiger Zeit in ein schweres Pulver umwandelt. Dieses besteht aus kugeligen Aggregaten kleiner Krystalle. Bei längerem Kochen der Lösung wird etwas Silber reducirt. Das Salz ist schmelzbar. Bei 150° C. verliert es 2 Aeq. (4 Proc.) Krystallwasser.

Salicylschwefelsaures Zinkoxyd, neutrales, $2ZnO . C_{14}H_4S_2O_{10} + 6HO$, durch gegenseitige Zersetzung des salicylschwefelsauren Baryts mit schwefelsaurem Zinkoxyd bereitet, ist in allen Verhältnissen dem Magnesiasalz ähnlich. Die 16,1 Proc. betragenden 6 Aeq. Krystallwasser entweichen ebenfalls bei 200° C. *Sf.*

Salicylursäure, Saliglycinsäure. Eine der Hippursäure entsprechende Säure. Von Bertagnini[1]) entdeckt. Formel: $C_{18}H_9NO_8$ oder $HO . C_{18}H_8NO_7$. Der Entdecker glaubt, dass die Salicylursäure zweibasisch sei, und in Rücksicht auf die zweibasische Natur der Salicylsäure wäre dies wohl möglich (s. bei salicylursaurer Kalk). Sie bildet sich, ähnlich wie Hippursäure aus Benzoësäure, durch Umwandelung der Salicylsäure beim Durchgange durch den Thierkörper.



$$\underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Benzoësäure}} + \underbrace{C_4H_5NO_4}_{\text{Glycin}} = \underbrace{C_{18}H_9NO_6}_{\text{Hippursäure}} + 2HO$$



$$\underbrace{C_{14}H_6O_6}_{\text{Salicylsäure}} + \underbrace{C_4H_5NO_4}_{\text{Glycin}} = \underbrace{C_{18}H_9NO_8}_{\text{Salicylursäure}} + 2HO.$$

Nimmt man Salicylsäure in stündlich wiederholten Gaben von 0,025 Grm., so zeigt schon nach einer Stunde und noch 48 Stunden nach dem letzten Einnehmen der mit Eisenchlorid versetzte Harn eine violette Färbung[2]). Der sauer reagirende, durch Concentriren von dem grössten Theil der Salze befreite Harn wird mit Salzsäure versetzt und mit Aether geschüttelt. Die ätherische Lösung hinterlässt eine krystallinische Substanz, welche durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle farblos erhalten wird. Wird die gereinigte Krystallmasse in einem trockenen Luftstrome auf 140° bis 150° C. erwärmt, so verflüchtigt sich die unverändert in den Harn übergegangene Salicylsäure, während der Rückstand aus heissem Wasser in concentrisch gruppirten glänzenden Nadeln krystallisirt.

Die Salicylursäure besitzt stark saure Reaction und einen bitteren Geschmack. Sie ist in heissem Wasser, in Alkohol und Aether leicht löslich, wenig in kaltem Wasser. Bei 160° C. schmilzt sie; schon bei wenig höherer Temperatur bräunt sie sich und lässt Salicylsäure sublimiren; bei noch höherer Temperatur entweicht Ammoniak und es bleibt ein Kohlenrückstand. Einige Stunden mit concentrirter Salzsäure erwärmt, spaltet sie sich in Salicylsäure und Glycin. Kochen mit Barytwasser scheint nicht wesentlich einzuwirken. Beim Kochen mit Bleisuperoxyd

---

[1]) Nuovo Cimento. T. I, p. 363; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVII, S. 248.

[2]) Am zweiten Versuchstage stellte sich Ohrensausen und Betäubung ein.

entfärbt sich dieses und man erhält beim Erkalten kleine glänzende Nadeln.

Die Salicylursäure treibt die Kohlensäure aus ihren Salzen aus und bildet mit den betreffenden Basen die salicylursauren Salze. Diese sind leicht krystallisirt zu erhalten.

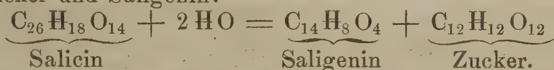
Salicylursaurer Baryt bildet grosse harte Säulen, welche beim Erwärmen unter Wasserverlust undurchsichtig werden. Bei höherer Temperatur schmilzt das Salz, entwickelt Ammoniak und ein nach Phenylalkohol [1]) riechendes Oel und hinterlässt kohlensauren Baryt. Das Salz ist in kaltem Wasser weniger löslich.

Salicylursaurer Kalk scheidet sich aus der heissen, wässerigen Lösung in Nadeln aus, die in kaltem Wasser wenig, in Alkohol gar nicht löslich sind. — Ein in kochendem Wasser unlösliches Kalksalz wird in glänzenden Blättchen erhalten, wenn nur so lange Kalkmilch zu der erwärmten Lösung der Säure gegeben wird, bis das Ganze erstarrt.

Die Salicylursäure und ihre Verbindungen geben mit Eisenoxydsalzen dieselbe violette Färbung wie die Salicylsäure. *Sf.*

Salicylwasserstoff, syn. mit salicylige Säure.

Saligenin, Salicylalkohol. Zersetzungsproduct des Salicins; von Piria [2]) (1845) entdeckt. Formel: $C_{14}H_8O_4$. Das Salicin spaltet sich unter Einfluss von Emulsin, Speichel oder verdünnten Säuren in Zucker und Saligenin:

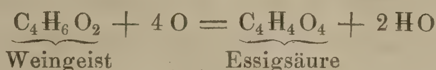


$$\underbrace{C_{26}H_{18}O_{14}}_{\text{Salicin}} + 2\,HO = \underbrace{C_{14}H_8O_4}_{\text{Saligenin}} + \underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Zucker.}}$$

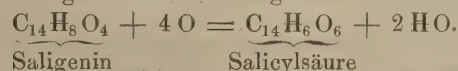
Zur Zersetzung des Salicins lässt man es mit ziemlich verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure kurze Zeit aufkochen. Nachdem dann die freie Säure durch Kreide abgestumpft ist, wird das Saligenin durch Schütteln mit Aether entzogen. Bei Anwendung von Emulsin werden 3 Thle. desselben mit 50 Thln. gepulverten Salicins und 500 Thln. Wassers bei Blutwärme etwa 12 Stunden lang digerirt. Bei dem angegebenen Verhältniss krystallisirt ein Theil des Saligenins heraus, ein anderer wird durch Schütteln mit Aether gewonnen.

Mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisirt, erhält man das Saligenin in fettig anzufühlenden, perlmutterglänzenden rhombischen Tafeln, ähnlich dem Cholesterin. Es ist in Wasser (in 15 Thln. bei 22° C.), in Weingeist und Aether löslich, schmilzt über 82° C. und sublimirt gegen 100° C. Die wässerige Lösung färbt sich mit Eisenoxydsalzen blau; Metallsalze werden durch die Lösung nicht gefällt. Es ist auch in Alkalien löslich.

Das Saligenin verhält sich zur Salicylsäure wie der Weingeist zur Essigsäure:



$$\underbrace{C_4H_6O_2}_{\text{Weingeist}} + 4\,O = \underbrace{C_4H_4O_4}_{\text{Essigsäure}} + 2\,HO$$



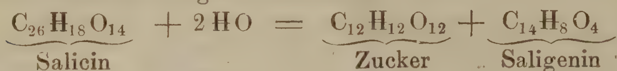
$$\underbrace{C_{14}H_8O_4}_{\text{Saligenin}} + 4\,O = \underbrace{C_{14}H_6O_6}_{\text{Salicylsäure}} + 2\,HO.$$

---

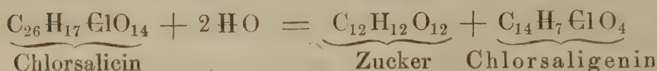
[1]) In Gmelin's Handbuch Bd. VI, S. 257 ist *fenolo* statt durch Phenol, durch Fenchel (*finocchio*) übersetzt.

[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVI, S. 53 u. Bd. LXXXI, S. 245.

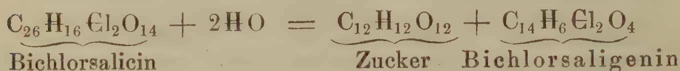
Man betrachtet daher auch das Saligenin als den Salicylalkohol, und demgemäss wird es durch oxydirende Agentien, so z. B. für sich beim Erwärmen durch den Sauerstoff der Luft, durch Platinschwarz, Chromsäure, Kalihydrat, Salpetersäure etc., in Salicylaldehyd (salicylige Säure) und endlich in Salicylsäure übergeführt. Stärkere Salpetersäure lässt Pikrinsäure entstehen. Vitriolöl löst es mit rother Farbe. In der concentrirten Lösung bewirkt Chlor die Bildung von Trichlorphenylalkohol. — Mit Jod und Phosphor oder mit Chlorbenzoyl glaubt Limpricht[1]), mit Beziehung auf die Betrachtungsweise des Saligenins als $\left.\begin{matrix}C_{14}H_7O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$, die Verbindungen $\left.\begin{matrix}C_{14}H_7O_2\\I\end{matrix}\right\}$ oder $\left.\begin{matrix}C_{14}H_7O_2\\C_{14}H_5O_2\end{matrix}\right\}O_2$ erhalten zu haben, also ganz entsprechend dem gewöhnlichen Alkohol. — Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren, bildet sich Saliretin. — Mit Ammoniak giebt es eine, nach einigen Stunden grün werdende Lösung, welche durch Säuren roth, durch Alkalien wieder grün gefärbt wird. Chlor und Brom bilden substituirte Producte; diese entstehen auch durch Einwirkung von Emulsin aus substituirtem Salicin in gleicher Weise wie Saligenin aus Salicin.



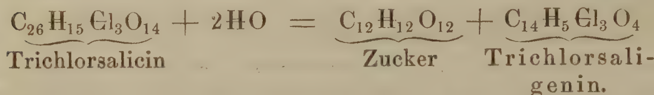
$$\underbrace{C_{26}H_{18}O_{14}}_{\text{Salicin}} + 2\,HO = \underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Zucker}} + \underbrace{C_{14}H_8O_4}_{\text{Saligenin}}$$



$$\underbrace{C_{26}H_{17}ClO_{14}}_{\text{Chlorsalicin}} + 2\,HO = \underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Zucker}} + \underbrace{C_{14}H_7ClO_4}_{\text{Chlorsaligenin}}$$



$$\underbrace{C_{26}H_{16}Cl_2O_{14}}_{\text{Bichlorsalicin}} + 2\,HO = \underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Zucker}} + \underbrace{C_{14}H_6Cl_2O_4}_{\text{Bichlorsaligenin}}$$



$$\underbrace{C_{26}H_{15}Cl_3O_{14}}_{\text{Trichlorsalicin}} + 2\,HO = \underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Zucker}} + \underbrace{C_{14}H_5Cl_3O_4}_{\text{Trichlorsaligenin}}$$

Genauere Angaben giebt Piria nur über das erste Chlorsubstitut $C_{14}H_7ClO_4$; hiernach krystallisirt es aus heisser wässeriger Lösung in farblosen rhombischen Tafeln, ist in Alkohol und Aether löslich, wird durch Eisenchlorid blau und durch concentrirte Schwefelsäure grün gefärbt.

Die drei gechlorten Producte zerlegen sich beim Erwärmen mit verdünnten Säuren in harzartige Substanzen, welche wahrscheinlich aus Zersetzungsproducten des gechlorten Saliretins bestehen. *Sf.*

Saligenyl nennt Löwig den im Saligenin (s. d. Art.) enthaltenen Kohlenwasserstoff, $C_{14}H_8$, und

Saligenyloxyd ist dann das Saligenin ($C_{14}H_8O_4$) selbst.

Saliglycinsäure, syn. mit Salicylursäure (s. d. Art.).

Saliretin. Zersetzungsproduct des Saligenins. Formel: $C_{14}H_6O_2$, es ist also isomer mit Bittermandelöl und mit Benzoïn.

Das Saliretin entsteht aus dem Saligenin ($C_{14}H_8O_4$) durch Abgabe von 2 Aeq. Wasser. Diesen Process bewirkt man entweder durch Erwärmen

[1]) Gmelin's Handbuch Bd. VI, S. 181.

des Saligenins oder direct des Salicins mit verdünnten Säuren (Braconnot[1]), oder indem man eine weingeistige Salicinlösung mit Chlorgas behandelt (Roser[2]). Gewöhnlich wird die erstere Methode angewandt und es scheidet sich dann das Saliretin auf der Oberfläche als weisses oder gelbliches Harz (daher der Name: ῥητίνη, Harz) ab. Piria fand hierbei für das Saligenin einen Wasserverlust von 15,39 Proc., während die Berechnung 14,52 Proc. verlangt. Wendet man Salicin an, so findet sich natürlich Traubenzuker in Lösung.

Im reinen wasserfreien Zustande ist das Harz durchsichtig. Es löst sich in Essigsäure, Aether und Alkohol und wird daraus durch Wasser gefällt. Aus der Lösung in den fixen Alkalien fällt es beim Neutralisiren selbst durch Kohlensäure nieder. In Ammoniak ist es nicht löslich. Durch Schwefelsäure wird es roth gefärbt. Bei fortgesetzter Einwirkung starker Salpetersäure scheint Pikrinsäure zu entstehen. Bei der trockenen Destillation erhält man Phenylalkohol, Wasser und einen Kohlenrückstand[3]).

In der neueren Ausgabe seines Lehrbuchs verdoppelt Gerhardt die Formel des Saliretins, ohne indessen Gründe dafür anzuführen. Sollte sich etwa das Saliretin ebenso zum Saligenin verhalten, wie das Elayl zum Weingeist, so kann die verdoppelte Formel nicht gebilligt werden. *Sf.*

Salisburia adiantifolia, Gingko biloba. In dem Fleisch der Früchte dieses Baumes ist 74,6 Wasser, 24,3 trockene organische Substanz und 1,1 Asche enthalten. Die Früchte enthalten neben Gummi, Zucker, Pektin, Citronsäure, Buttersäure u. a. Substanzen 9 Proc. eines fetten Oels, welches durch Aether ausgezogen wird; es ist gelb, sauer reagirend, erstarrt bei 0° C. krystallinisch; es enthält eine bei 35° C. schmelzende Fettsäure $C_{48}H_{48}O_4$, Gingkosäure von Schwarzenbach[4]) genannt. *Sf.*

Salit, Sahlit, Salaugit, s. unter Augit und Diopsid.

Salithol nannte Baly das später als identisch mit Phenetol erkannte Zersetzungsproduct des sauren salicylsauren Aethyloxyds (s. Bd. VI, S. 192).

Salivin s. Speichelstoff.

Salmiak von Sal ammoniacum s. Ammoniumchlorid (2. Aufl. Bd. I, S. 736).

Salmiakblumen hiess früher der durch langsame Sublimation oder Krystallisation in zarten lockeren Massen erhaltene Salmiak.

Salmiak, eisenhaltender, s. Eisensalmiak.

Salmiak, fixer, nannten die Brüder Holland (im 15. Jahrhundert) das Chlorcalcium, weil es bei der Destillation von Kalk mit Salmiak als nicht flüchtig zurückbleibt.

---

[1]) Journ. de chim. méd. T. VII, p. 17. — Piria, Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. XXIX, S. 300; Bd. XXX, S. 178 u. 189; Bd. LVI, S. 45. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIV, S. 184. — [3]) Gerhardt, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. VII, p. 215. — [4]) Wittstein's Vierteljahrschrift. f. prakt. Pharm. Bd. VI, S. 424; Jahresber. v. Kopp u. Will 1857, S. 529.

Salmiakgeist, kaustischer, *Liquor ammonii causticus*, die Lösung von Ammoniakgas, s. Ammoniakflüssigkeit (2. Aufl. Bd. I, S. 723).

Salmiak, Glauber's geheimer, obsolete Bezeichnung des schwefelsauren Ammoniumoxyds, das zum Theil mit Chlorammonium verwechselt, von Glauber aber als eigenthümlich nachgewiesen ward.

Salmsäure, Lachssäure, *Acide salmonique*, nennen Fremy und Valenciennes[1]) eine gefärbte fette Säure, welche sie aus dem durch Auspressen der röthlichen Muskeln von Lachsarten erhaltenen Oel darstellen. Das Oel wird mit kaltem Alkohol, dem etwas Ammoniak zugesetzt ist, geschüttelt, und die Flüssigkeit darauf mit Salzsäure neutralisirt. Man erhält so eine zähe rothe Säure, welche alle Eigenschaften einer fetten Säure hat. Nach Valenciennes und Fremy findet sich diese Säure in erheblicher Menge neben Oleïnphosphorsäure im Laich des Lachses; sie findet sich in verschiedenen Species des Genus Salmo in verschiedener Menge, so reichlicher im Salmo salmo als im Salmo hamatus. Eine nähere Untersuchung der Säure fehlt. *Fe.*

Salpeter. Die Technik begreift unter dem generellen Namen Salpeter häufig die gewöhnlichen Salze der Salpetersäure, hauptächlich sind es aber die Verbindungen derselben mit Kali und Natron, welchen dieser Name ganz allgemein beigelegt ist. Man unterscheidet diese durch den Beisatz der Basis, also Kalisalpeter und Natronsalpeter.

Der Araber Geber erwähnt zuerst in seinen Schriften im achten Jahrhundert den Salpeter unter dem Namen *Sal petrae*. Roger Baco führt davon an, dass man mittelst eines Gemenges von *Sal petrae* und Schwefel den Donner nachahmen könne. Raymund Lullius nennt den Salpeter zur Unterscheidung von dem *Nitrum* der alten Griechen und Römer, worunter dieselben kohlensaures Natron verstanden, *Sal nitri*, während später der Name *Nitrum* ganz allgemein für den Salpeter in Anwendung kam. Agricola lieferte in seinen Schriften (1546) die erste Beschreibung der Salpetersiederei.

Der Kalisalpeter, salpetersaures Kali, Nitrum, *Sal petrae*, von dem hier vorzugsweise die Rede ist, findet sich ausserordentlich verbreitet, indem derselbe, wenn auch in geringer Menge, doch einen nie fehlenden Bestandtheil der Ackerkrume, sowie, nach den neueren Untersuchungen von Boussingault[2]), auch des Fluss- und Quellwassers ausmacht. Nach ihm soll im Durchschnitt 1 Cubikmeter der in nicht zu grosser Tiefe des Bodens circulirenden Wässer gegen 6 bis 8 Grm. Salpeter enthalten, was in Hinsicht des Stickstoffgehaltes 1,1 Ammoniak entspricht, welche Zahl denen von Bineau (bei der Untersuchung der Wässer des Rhonebassins gefunden) sehr nahe kommt. Die Quantität des in den Quellen vorkommenden Salpeters scheint jedoch wesentlich von der geologischen Beschaffenheit der Gegend mit bedingt zu werden, namentlich scheint diese das so sehr wech-

[1]) Journ. de pharm. et chim. [3.] T. XXVIII, p. 401; Compt. rend. de l'acad. T. XLI, p. 735; Chem. Centralbl. 1856, S. 129.
[2]) Compt. rend. de l'acad. T. XLIV, p. 108 bis 119.

selnde Verhältniss der Salpetersäure zu Ammoniak zu bedingen. Ungeachtet der ausserordentlichen Verbreitung des Kalisalpeters ist derselbe bis jetzt doch niemals in förmlichen Lagern oder grossen Massen wie der Natronsalpeter aufgefunden worden, und erst in neuester Zeit hat W. H. Ellet [1]) in einem Sandstein in Bradfort-County in Pensylvanien wahre Gänge von Kalisalpeter entdeckt.

Besonders reich an Salpeter sind das Kreidegebirge und die jüngeren Kalkablagerungen, so z. B. die Südabhänge der Seine, bei Roche-Guyon und Mousseau, woselbst mehrere Höhlen, als Ställe benutzt, auf Salpeter ausgebeutet werden. In derselben häufen sich die salpeterhaltigen Stoffe während der warmen Jahreszeit an der Oberfläche des Gesteins, namentlich in den Theilen, die der freien Luft und directen Sonnenwärme am meisten ausgesetzt sind, in der Art an, dass diese Massen jährlich mehrmals eingesammelt werden können. Nach Lavoisier ist der Salpeter darin von Kochsalz und Chlorcalcium in wechselnder Menge begleitet. Aus der Höhle von Fouquières erhielt er $3^1/_8$ Proc., aus der in der Nähe der Kirche von Mousseau $5^3/_8$ Proc. Salpeter, wenn er zuvor alle darin enthaltene Salpetersäure an Kali gebunden hatte. Von besonderer Bedeutung sind die Salpeterhöhlen auf der Insel Ceylon, natürliche Höhlen in einem dolomitischen, mit Feldspath durchzogenem Kalkfelsen, welche bereits eine lange Reihe von Jahren eine sehr beträchtliche Ausbeute an Salpeter liefern. Während die eine von Boulatwellegode reich an organischen Massen ist, da sie einem ganzen Heere von Fledermäusen als Aufenthalt dient, fehlen solche in anderen, wie in der von Memoora, gänzlich. Davy fand die Felsenmasse dieser Höhle in 100 Thln. zusammengesetzt aus: 2,4 Thln. salpetersaurem Kali, 0,7 Thln. salpetersaurer Bittererde, 0,2 Thln. schwefelsaurer Bittererde, 26,5 Thln. kohlensaurem Kalk, 9,4 Thln. Wasser und 60,8 Thln. in schwacher Salpetersäure unlöslichem Rückstand, aus Feldspath, Quarz, Glimmer und Talk bestehend.

Aehnliche Höhlen kennt man an der Küste des adriatischen Meeres, in Italien (Pulo di Mofetta), an einigen Punkten in Nordamerika (Tenesse, Kentucki, am Missouri und Crookedfluss), in Afrika und Teneriffa. Hiervon abweichend ist das Vorkommen der fertig gebildeten salpetersauren Salze in Südamerika, in einigen Gegenden Indiens, Arabiens, Aepyptens, Persiens, Spaniens und Ungarns. Den grössten Theil des nach Europa in Handel gebrachten Salpeters liefert Bengalen, der in Chiopera versotten und über Houghly versandt wird; in Ungarn sind es vorzüglich die Districte Semeny, Debreczin und Nagy-Kallo, woselbst der Salpeter oft in grosser Ausdehnung, immer jedoch nur in geringer Tiefe, den Boden durchtränkt, und in der trockenen Jahreszeit auswittert. Behufs der Gewinnung wird im Sommer mittelst eines eigenen Pfluges die mit Salpeter geschwängerte Kruste aufgelockert und später eingesammelt. Am linken Ufer der Theiss liefern 100 Quadratruthen der dortigen Salpetersteppen circa 10 Ctr. Salpeter. Auch Spanien ist reich an ähnlichen Auswitterungen, die unter Anderem in Saragossa, Alcazar de San Juan ausgebeutet werden.

Sehr verschieden von diesem immer nur spärlichen Auftreten des Kalisalpeters ist das massenweise Vorkommen des Natronsalpeters, auch

---

[1]) Edinb. phil. Journ. T. LVII, p. 367, aus Dublin. monthly Journal of industriel Progress, T. VIII, p. 242.

cubischer oder Chilisalpeter genannt (vergl. Salpetersaures Natron), wie solcher an der südamerikanischen Küste, zwischen den Höhen von Yquique und Conception, auf der Grenze von Peru und Chile, im Districte von Atakama sich darstellt. Derselbe bildet hier in einer Längserstreckung von 30 Meilen ein 2 bis 3 Fuss mächtiges Lager, welches aus trockenem, hartem Salz besteht und von einer nur wenige Fuss starken Thonlage bedeckt wird.

Die zahlreichen Forschungen, welche sich bestrebt haben, die Bildung der salpetersauren Salze, namentlich deren so mächtiges Auftreten, wie das eben geschilderte zu erklären, sind im Ganzen von einem nur geringen Erfolge gekrönt worden, so dass es den Anschein hat, als hätten bei ihrer Bildung uns jetzt unbekannte Verhältnisse obgewaltet. Genauer dagegen sind die Bedingungen überall da erkannt, wo noch jetzt eine Salpeterbildung vor sich geht.

Diese lehren zunächst, dass das reichere und häufigere Auftreten des Salpeters hauptsächlich den wärmeren Himmelsstrichen angehört, dass hier die Bildung nicht allein eine viel raschere, sondern überhaupt eine bei weitem directere, als in den gemässigten Klimaten ist. Denn während z. B. in der Memoora-Höhle auf Ceylon die Salpeterbildung augenscheinlich ohne die Mitwirkung von stickstoffhaltigen organischen Materien lebhaft vor sich schreitet, und lediglich auf die in dem Boden enthaltenen mineralischen Bestandtheile, sowie auf die durch die Atmosphäre zugeführten Stoffe angewiesen ist, wird gerade die Anwesenheit organischer Materien als eine der vorzüglichsten Bedingungen für eine fördersame Bildung von salpetersauren Salzen in den gemässigten Klimaten betrachtet. Es kann daher nicht überraschen, dass in dieser Richtung die Ansichten der Chemiker über die Theorie der Salpeterbildung weit von einander abweichen. Die Fundamentalfrage für die Salpeterbildung ist die Quelle des Stickstoffs. Mit Lavoisier (Preisschrift, 1775) sprachen sich alle früheren Forscher dahin aus, dass das Vorhandensein stickstoffhaltiger organischer Materien durchaus nothwendig zur Bildung der Salpetersalze sei; dagegen stellten zuerst Davy und Longchamp die Meinung auf, dass auch ohne Vorhandensein solcher Materien allein durch den Sauerstoff und Stickstoff der Luft unter Mitwirkung des Wassers und bei Anwesenheit geeigneter Basen, Kalk, Magnesia, in porösen Gesteinen sich Salpetersäure bilden könne, welche Ansicht durch eine neue Untersuchung von Cloëz vollständig bestätigt wird (vergl. Salpetersäure). Ist durch diese neuere Untersuchungen wohl auch unzweifelhaft dargethan, dass unter gewissen Umständen der Stickstoff der Atmosphäre, bei vollständiger Abwesenheit irgend einer jeden anderen Stickstoffverbindung, zu Salpetersäure oxydirt werden kann, so vermitteln die wichtigen Untersuchungen von Gay-Lussac, Liebig und Kuhlmann diese beiden Ansichten dahin, dass die Hauptquelle der Salpeterbildung das Ammoniak ist, indem dieses, wie Schönbein, Luca und mehrere Andere (s. Salpetersäure) in neuester Zeit gefunden haben, unter den mannigfaltigsten Umständen, wie z. B. unter Einfluss vieler porösen Körper bei Gegenwart von Alkalien durch den ozonisirten Sauerstoff zu Salpetersäure oxydirt wird; zu letzteren zählt man auch den Sauerstoff, welcher unter Einwirkung des Sonnenlichtes von den Pflanzen ausgehaucht wird. Da weiter bekannt ist, dass der Stickstoff bei der Fäulniss stickstoffhaltiger Materien stets nur in Form von Ammoniak als Endglied der Zersetzung auftritt, so ist

das Vorhandensein von Ammoniak in der Atmosphäre eine Nothwendigkeit und auch in derselben als kohlensaures Salz durch die neueren Untersuchungen überall aufgefunden. Die hier erwähnte Umwandlung des Ammoniaks in Salpetersäure wird hauptsächlich durch Anwesenheit von Feuchtigkeit, vor Allem aber durch eine geeignete hohe Temperatur begünstigt. Danach kann die Bildung von Salpetersäure und ihren Salzen in den heissen Klimaten auch bei Abwesenheit einer jeden organischen Substanz nichts Befremdendes mehr haben, dieselbe wird immerhin wesentlich aus dem angeführten Grunde durch die gleichzeitige Gegenwart stickstoffhaltiger organischer Materien unterstützt werden. Wie wichtig bei diesem Vorgange das Vorhandensein geeigneter Basen ist, geht aus einem neuen Versuche von Pelouze[1]) hervor, wodurch derselbe nachweist, dass bei Mangel solcher Basen keine Salpetersäurebildung stattfindet, auch wenn ein Ueberschuss organischer Stoffe vorhanden ist, dass selbst fertig gebildeter Salpeter unter diesen Umständen wieder verschwindet, indem die Salpetersäure wieder rückwärts in Ammoniak umgewandelt wird. Es erklärt dies den bis dahin auffallenden Mangel an salpetersauren Verbindungen in der Mistjauche und mancher festen Düngerarten, ebenso auch den gesteigerten Düngerwerth der sogenannten Erdstreu. Bei dieser wird der Streu lockere mergelige Erde eingeschichtet, deren Basen dadurch, dass sie die Salpeterbildung ermöglichen, zugleich die Verflüchtigung des Ammoniaks hemmen.

Mit der hier entwickelten Theorie der Salpeterbildung stehen die langjährigen Erfahrungen, welche man an den Orten, woselbst seit Jahrhunderten sogenannter künstlicher Salpeter dargestellt wird, gemacht hat, in vollkommenstem Einklange. Hiernach sind die wesentlichsten Bedingungen für die Salpeterbildung: erstens Gegenwart von stickstoffhaltigen Pflanzen- oder Thierstoffen, zweitens Gegenwart geeigneter Basen wie Kali, Natron, Kalk, Bittererde u. s. w., drittens Gegenwart von Feuchtigkeit, viertens eine mittlere Temperatur von 15° bis 20° C. und fünftens ungehinderter Zutritt von Luft. Andererseits hat man dafür Sorge zu tragen, dass alle hemmenden oder störenden Einflüsse, wie Abkühlung, Ueberschwemmung, Regen u. s. w. abgehalten werden, um eine möglichst gesteigerte Entwickelung und Ausbeute zu erzielen.

Hieraus ergiebt sich, dass unsere Gegenden in dieser Beziehung von der Natur wenig begünstigte Localitäten sind, und unter gewöhnlichen Umständen eine geringe Ergiebigkeit im Vergleiche zu dem Consum haben; die Regierungen mancher grösseren Staaten sind durch die Anwendung des Salpeters zum Schiesspulver in Rücksicht ihrer Unabhängigkeit veranlasst, die Gewinnung des Salpeters auf eigenem Boden fabrikmässig zu betreiben. Unter allen diesen Einrichtungen sind die sogenannten Salpeterplantagen Frankreichs und Preussens die am rationellsten betriebenen, weshalb nur diese hier eine kurze Berücksichtigung finden werden.

Das Rohmaterial zur Salpeterbereitung wird in den gemässigten Klimaten sowohl durch Aufsammeln von Stoffen, worin der Bildungsprocess von selbst Gelegenheit hatte sich zu entwickeln, als durch ein rationelles Verfahren, wonach dieser Process erst eingeleitet wird, ge-

---

[1]) Pelouze, Compt. rend. de l'acad. T. XLIV; p. 118. — Dingl. Journ. Bd. CXLIV, S. 387.

wonnen. Die salpeterhaltigen Rohmaterialien, welche durch Aufsammeln an verschiedenen Orten erhalten werden, nennt man Gayerde, Gaysalpeter oder auch Kehrsalpeter. — Was zunächst den Kehrsalpeter betrifft, so finden wir denselben häufig an Orten, wo Excremente, Abfälle aus Schlächtereien und Märkten sich mit den Flüssigkeiten der Gossen vermischen und dann einer fortschreitenden Fäulniss unterworfen sind. Hier hat man häufig Gelegenheit zu beobachten, dass Mauern so mit Salzen inprägnirt sind, dass bei trockener Witterung diese auskrystallisiren und die Mauern mit einer förmlichen Salzkruste überziehen. Herrscht unter diesen Salzen der so leicht zerfliessliche salpetersaure Kalk vor, so trägt dieses zur raschen Zerstörung der Mauern wesentlich bei (Salpeterfrass). Ebenso ist die Erde unter dem Boden der Ställe, in der Nähe von Miststätten, wo sich in dem Verlaufe längerer Zeit namentlich durch Einwirkung des sehr stickstoffreichen Urins eine ziemliche Quantität von Ammoniak und Salpeter bildet, eine Quelle für unseren Zweck. So hat man z. B. bei Longpont aus dem Dünger von 25 Stück Kühen, Eseln und Maulthieren nach Verlauf mehrerer Jahre 10 bis 12 Ctr. Salpeter erhalten. Am ausgedehntesten wird ein derartiger Betrieb der Salpetergewinnung gegenwärtig noch in Schweden unterhalten, woselbst die Lieferung von Salpeter eine regelmässige Abgabe der Landbevölkerung bildet.

Für die Salpeterplantagen sammelt man gefaulte, mit stickstoffhaltigen Substanzen geschwängerte Erde aus Ställen, Schlächtereien u. s. w., die „Muttererde“, oder es wird solche Erde erst in den sogenannten „Faulhaufen“ zubereitet. Hierzu benutzt man Vegetabilien, Stroh, thierische Abfälle, Dünger, Strassenkoth, Jauche, Waschwasser, Urin u. s. w., mischt dieselben abwechselnd mit Lagen von Erde und begiesst diese durch leichte Schuppen oder einfache Bedachungen vor dem Regen geschützte Haufen von Zeit zu Zeit mit faulenden Flüssigkeiten.

Wie bei der Theorie der Salpeterbildung erwähnt, ist die Gegenwart anorganischer Basen hierbei unerlässlich, um soviel als möglich Ammoniak in Salpetersäure überzuführen und einen rückgängigen Process zu verhindern. Die Haufen erhalten gewöhnlich die Form einer Pyramide von 6 bis 7 Fuss Breite und 15 Fuss Höhe. Bei ihrer Herrichtung muss vor allem Sorge getragen werden, dass der atmosphärischen Luft überall ungehinderter Zutritt gestattet ist. Die vorgeschrittene Bildung des Salpeters erkennt man an einem weissen feinen Ueberzuge, der nach einem Zeitraum von zwei bis drei Jahren den Faulhaufen überzieht und hauptsächlich aus salpetersauren Salzen besteht. Sobald 1000 Cubikzoll davon ungefähr $4\frac{1}{2}$ Lth. Salpeter enthalten, so nennt der Salpetersieder die Erde reif. Es müssen demnach 53,3 Rhein. Cubikruthen Erde in Haufen liegen, um 10 Ctr. Salpeter zu liefern, wovon jedes Jahr $\frac{1}{3}$ reif wird. Hat die Erde ihre gehörige Reife erlangt, so ist es, um Zeit und Arbeit zu ersparen, nothwendig, das salpetersaure Salz in einer so geringen Menge von Erde anzuhäufen als möglich. Man hört deshalb mit dem Ueberschütten der Jauche auf, worauf vermöge der Haarröhrchen-Wirkung die innere Feuchtigkeit des Haufens, eine gesättigte Lösung der salpetersauren Salze, dem äussern Rande des Haufens zugeführt wird und hier auswittert. Hierdurch ist es ermöglicht, den Salpeter in der äussern Erdschicht anzuhäufen und diese dann mit einem stumpfen Besen oder einer eisernen Scharre zu 2 bis 3 Zoll Tiefe abzunehmen, was nach Verlauf mehrerer Monate wiederholt

werden kann. Vortheilhaft ist es, diese gesammelte Erde erst unter dem Schuppen, wo sie als Vorrath liegt, häufig umzuschaufeln und mit Wasser (nicht Jauche) anzuspritzen. Auf diese Weise soll die Menge des Salpeters nicht unbedeutend vermehrt werden. Wird das Abscharren der Faulhaufen auf diese Weise öfter wiederholt, so restirt zuletzt ein Kern, der nicht mehr der Mühe einer gleichen Weiterverarbeitung lohnt. Zur Erneuerung der Faulhaufen bedient man sich nicht nur der Mutter-, sondern auch der schon ausgelaugten Erde, bis sie endlich total erschöpft ist. Ein kleiner Rückhalt von Salpeter soll die Neubildung der Salze kräftiger anregen, als „todtgelaugte Erde“.

Eine sehr vortheilhafte Gewinnung des Rohmaterials gewähren die in Preussen unter dem Namen „Salpetermauern“ gebräuchlichen Einrichtungen. Es sind dies Haufen von Salpetererde, welche auf der dem Winde zugekehrten Seite senkrecht abfallen, während ihre entgegengesetzten Seiten terrassenweise aufgeführt sind, längs der Stufen laufen Rinnen zur Leitung und Vertheilung der Jauche, deren Ueberschuss sich in einen Behälter wieder ansammelt. Die Bildung des Salpeters findet vorzugsweise wegen der lebhafteren Verdunstung an der Windseite statt, woselbst man von Zeit zu Zeit den gebildeten Salpeter nebst der äussern Schicht der Erde abkratzt. Um die Fabrikation ungestört fortsetzen zu können, ergänzt man auf der Rückseite die Terrassen durch Aufbringen von neuer und ausgelaugter Muttererde in der Art, dass die Mauer stets dieselbe Dicke und Gestalt behält und nur von vorn nach hinten fortschreitet. Hierdurch hat man nie nöthig, die Haufen ganz zu erneuern, ein grosser Vortheil, da der Process schwierig zu erneuern, leicht aber fortzuleiten ist.

Mit der reifen Erde werden alsdann nach einander folgende Operationen vorgenommen: 1. Die Auslaugung der salpetersauren Salze, 2. Verwandlung in Kalisalpeter, 3. Krystallisation und 4. die Reinigung.

Die erste Arbeit, das Auslaugen der salpetersauren Salze aus der Salpetererde muss mit so wenig Wasser als möglich ausgeführt werden, um sobald als möglich siedewürdige Laugen von 12 bis 14 Proc. zu erhalten; den Gehalt der Lauge an Salpeter ermittelt der Sieder mittelst eines Aräometers (Salpeteraräometer.)

Die auszulaugende Masse wird in Fässer gebracht, die in drei Reihen übereinanderstehen, einen doppelten strohbedeckten Boden haben, mit Hähnen versehen sind, und ausserdem durch Rinnen sowohl untereinander als mit den eingegrabenen Laugebehältern in Verbindung gestellt werden können. Durch diese Fässer lässt man nacheinander so lange Wasser sickern, bis die Lauge die angeführte Concentration erlangt hat, und der Rückstand bis auf 1 bis $1^1/_2$ Proc. Salpeter erschöpft ist.

Den Vortheil dieses Ganges, (beschrieben und empfohlen von dem *Comité consultatif des poudres et Salpêtres de France*, 1820) wird aus folgendem Beispiel am besten einleuchten.

Nimmt man an, dass jedes Fass mit 6 Cubikfuss Erde versehen, deren Gehalt auf 8 Pfd. gestiegen sei, diese halte jedesmal die Hälfte des aufgegossenen Wassers zurück, und es würde immer soviel Wasser aufgegossen als nothwendig ist, um die Erde bis an ihre Oberfläche damit zu tränken (3 Cubikfuss), so ist der Verlauf, wenn jedes Fass viermal ausgelaugt wird, und unter der Voraussetzung, dass man

dem aufgegossenen Wasser Zeit lässt, allen Salpeter zu lösen, der folgende:

	Aufgegossen auf das	Es bleiben zurück	und fliessen ab
Erstes Wasser = 3 Cbkf.	Fass A.	$1^1/_2$ Cbkf. mit 4 Pfund.	$1^1/_2$ Cbkf. mit 4 Pfund.
Zweites Wasser = $1^1/_2$ Cbkf. . . .	Fass A.	$1^1/_2$ Cbkf. mit 2 Pfund.	$1^1/_2$ Cbkf. mit 2 Pfund.

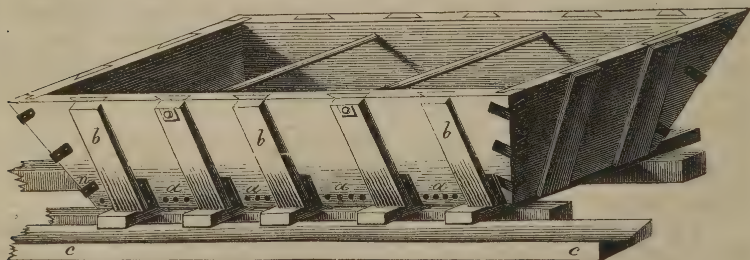
Diese machen vereinigt: 3 Cubikfuss mit 6 Pfd. und werden auf ein neues Fass B. gegossen, worin ebenfalls 8 Pfd. Salpeter. Sind auch diese gelöst, werden $1^1/_2$ Cubikfuss zurückbleiben und $1^1/_2$ Cubikfuss mit $\frac{6+8}{2} = 7$ Pfd., d. i. mit 14,9 Proc. als siedewürdige Lauge abfliessen. Kommen die dritten und vierten Laugen von A dann auch auf B, so treten folgende Verhältnisse ein:

	Aufgegossen auf das	woselbst zurückbleiben	und abfliessen
Drittes Wasser = $1^1/_2$ Cbkf.	Fass A	$1^1/_2$ Cbkf. mit 1 Pfd.	$1^1/_2$ Cbkf. mit 1 Pfd.
„ „ = „ „	„ B	$1^1/_2$ „ „ 4 „	$1^1/_2$ „ „ 4 „
Viertes „ = „ „	„ A	$1^1/_2$ „ „ $^1/_2$ „	$1^1/_2$ „ „ $^1/_2$ „
„ „ = „ „	„ B	$1^1/_2$ „ „ $2^1/_4$ „	$1^1/_2$ „ „ $2^1/_4$ „

Das dritte und vierte Wasser, nach dem Abfliessen aus *B* vereinigt, giebt nun 3 Cubikf. mit $4 + 2^1/_4 = 6^1/_4$ Pfd. und werden, auf das Fass *C* gegossen, wieder 8 Pfd. aufnehmen, so dass daselbst $1^1/_2$ Cubikf. Lauge mit $7^1/_8$ Pfd. = 15 Proc., also siedewürdige Lauge, abfliesst und ebensoviel von derselben Stärke zurückbleibt (Knapp's Technologie).

Um auf diese Weise jährlich eine Menge von 2- bis 300 Ctr. Salpeter zu erzielen, sind 36 Fässer nothwendig. Damit das Wasser Zeit habe die bestimmte Menge Salpeter zu lösen, muss dasselbe längere Zeit, gewöhnlich 12 Stunden, in den Fässern verweilen. Die so von

Fig. 3.

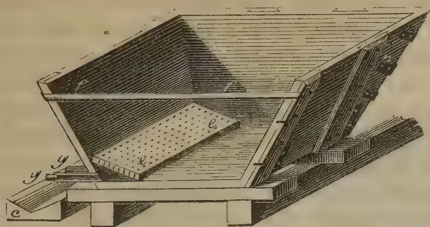


verschiedener Concentration erhaltenen Laugen unterscheidet man durch die Namen Waschwasser, schwache, starke und Siedelauge.

Vortheilhaft für Gewinnung wie für Raumersparniss sind die in Fig. 3

und 4 abgebildeten Auslaugekasten von Eichenholz, in Form eines Mühlrumpfes, oben 4 Meter lang bei der halben Breite und 1 Meter tief. An der einen Längsseite ist zwischen den Verstärkungsleisten eine Reihe von Löchern *aaa* zur Aufnahme von Röhren, welche zu den Rinnen *cc* leiten. Ein siebartiges Brett *ee* befindet sich im Innern, das um die Erde zurückzuhalten mit Stroh bedeckt ist. Aus oben angebrachten Rinnen fliesst das Wasser über die Erde, das nach 24 Stunden abgelassen und durch neues ersetzt wird.

Fig. 4.



Die Rohlauge, auch Grundwasser genannt, enthält ausser salpetersaurem Kali noch die salpetersauren Salze von Ammoniak, Magnesia, Kalk, ferner Chlorkalium, Chlorcalcium, Chlornatrium, Chlormagnesium, kohlensaures Ammoniak und sogenannten Extractivstoff, eine braune organische Substanz. Thénard fand in einer zur Trockne verdampften Rohlauge aus dem Pariser Gypsschutt: salpetersaures Kali und Chlorkalium 10, salpetersauren Kalk und Magnesia 70, Chlornatrium 15, Chlorcalcium und Chlormagnesium 5 Procent.

Mat hat die Beobachtung gemacht, dass sich in der Rohlauge mehr salpetersaures Kali befindet, als das dem Anschein nach in der Muttererde enthaltene Kali hätte bilden können. Dies findet seine Erklärung darin, dass durch ein mehrjähriges Liegen an freier Luft die kalihaltigen Gesteine aufgeschlossen werden, und so der Salpetersäure allmälig mehr Kali dargeboten wird. Um sämmtliche salpetersauren Salze in Kalisalpeter zu verwandeln, muss die Lauge »gebrochen«, d. h. mit Kalisalzen, wie Potasche, schwefelsaures Kali oder Chlorkalium, dem sogenannten Bruch, in salpetersaures Kali umgesetzt werden. Das hier und da noch übliche Brechen mit Holzasche ist hierbei gänzlich zu verwerfen, da das zugesetzte Salz mit der in der Rohlauge enthaltenen Säure im genauen Aequivalentverhältnisse stehen muss. Man verfährt daher am besten so, dass man nachdem man im Kleinen durch einen allmäligen Zusatz von Potasche zur Lauge, bis kein Niederschlag mehr entsteht, die Maasstheile der zuzusetzenden Potaschenmenge gefunden hat, wobei das vorhandene salpetersaure Ammoniak einen kleinen Ueberschuss verlangt, das Brechen der Rohlauge in Behältern mit Decantirhähnen (Erdfallbottig) durch Zusatz von Potasche nach dem gefundenen Verhältniss bewerkstelligt, dann setzt sich am Boden ein Niederschlag von kohlensaurem Kalk und kohlensaurer Magnesia ab, während Kochsalz und Chlorkalium mit Salpeter in Lösung bleiben. Es ist deshalb verwerflich, die Lauge vor dem Brechen bis auf 15 bis 20 Proc. zu concentriren. Dieses ist nur dann rathsam, wenn das Brechen durch schwefelsaures Kali bewirkt wird. Hierbei bildet sich schwefelsaurer Kalk und leicht lösliche schwefelsaure Magnesia, die dann wieder mit Kalkmilch beseitigt werden muss, wobei abermals schwefelsaurer Kalk niederfällt.

Longchamp hat vorgeschlagen, zuerst mit schwefelsaurem Natron zu versetzen, und so alle Salpetersäure an Natron zu binden und den Kalk als schwefelsauren Kalk zu fällen, hierauf die Magnesia mit Kalkhydrat

auszuscheiden, um dann durch Zusatz von Chlorkalium Kalisalpeter und Kochsalz zu erhalten.

Noch einfacher gelangt man zum Ziele, wenn man nach Entfernung der Magnesia die klare Lauge mit einer Lösung von Chlorkalium und Glaubersalz zu gleichen Aequivalenten versetzt, die dann gerade so wirkt, wie eine Mischung von Chlornatrium und schwefelsaurem Kali.

Nachdem die Salpeterlauge sich vollständig geklärt hat, schreitet man zum Eindampfen. Das Versieden hat ausser der Krystallisation noch den wichtigen Zweck, die Reinigung zu vervollständigen, indem man hierbei die Erfahrung benutzt, dass die Auflöslichkeit der in der Lauge enthaltenen Salze nach Umständen eine verschiedene ist.

Es lösen sich nämlich in 100 Thln. Wasser:

bei	0°	C. . . .	13,3	Thle.	salpetersaures Kali	(Gay-Lussac)
„	18	„ . . .	29	„	„	„
„	45	„ . . .	74,6	„	„	„
„	97	„ . . .	236	„	„	„
„	100	„ .	240—250	„	„	verschied. Ang. [1])
„	0	„ . . .	29,3	„	Chlorkalium	(Gay-Lussac)
„	11,8	„ . . .	34,5	„	„	(Kopp)
„	15,6	„ . . .	35,1	„	„	„
„	17,5	„ . . .	33,3	„	„	„
„	100	„ gegen	57,0	„	„	(Gay-Lussac).
„	12	„ . . .	36	„	Chlornatrium	„
„	100	„ . . .	39,9	„	„	(Fehling).

Da nun das Kochsalz bei allen Wärmegraden eine fast gleiche Löslichkeit besitzt, die Löslichkeit des Salpeters bei steigender Temperatur sich aber in einem ungleich bedeutenderen Grade vermehrt, als die der Chloralkalimetalle, so liegen hierin alle Bedingungen vereinigt, diese letzteren von dem Salpeter zu trennen. Beim Versieden lässt man immer eine vorgewärmte Lauge zufliessen, bis der Inhalt den richtigen Concentrationspunkt erlangt. Die hierzu gebräuchliche Kesselvorrichtung ist aus Fig. 5 ersichtlich. *a* ist die Heizthür, *r* der Rost, *b* die Thür zu dem Aschenfall *s*. Nachdem das Feuer zuerst den Boden des kupfernen Kessels *A* berührt hat, streicht es zwischen zwei eingemauerten Zungen in die Züge *cccc*. Diese heizen zunächst den Kesselbauch, dann den Boden der Vorwärmepfanne, und gelangen zuletzt in die Esse *g*, die zur Regulirung des Feuers mit einem Register *x* versehen ist.

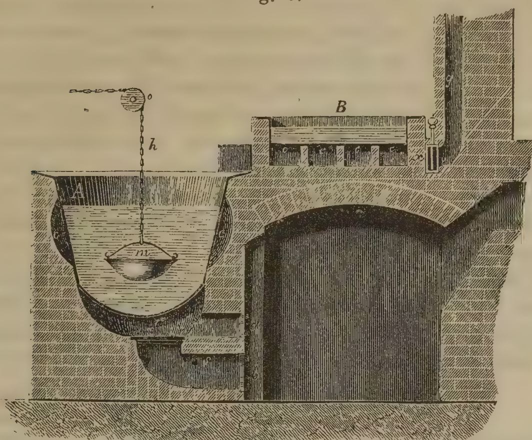
Der beim Versieden sich von Zeit zu Zeit aufwerfende schmutzige Schaum wird abgeschöpft und wieder in die Auslaugefässer gebracht. Er rührt von organischen Materien her, die beim Sieden gerinnen und unlöslich werden. Ausser dieser Ausscheidung trüben im Verlauf des Siedens, durch die Zersetzung von kohlensauren Salzen, die Lauge eine Partie von Erdsalzen, namentlich kohlensaurer Kalk und später Gyps. Um das Festbrennen dieser Stoffe zu vermeiden, hat man die Vorrichtung getrof-

---

[1]) Riffault giebt an, dass sich in 100 Thln. Wasser bei 100° C. 400 Thle. Salpeter lösen; diese Zahl kann sich nur auf die Löslichkeit bei Gegenwart von anderen Salzen, namentlich von Kochsalz beziehen, wodurch sie, wie Lemery, Vauquelin und Longchamp mitgetheilt haben, wesentlich vermehrt wird. Dieselbe beruht nach Berzelius auf einer theilweisen Zersetzung des Salpeters mit dem Kochsalz, bei welcher Chlorkalium und salpetersaures Natron gebildet wird.

fen, dass zur Zeit, wenn diese Erden niederfallen, man vermittelst einer Kette *h*, die an einer Rolle *o* beweglich ist, einen, sich an deren Ende

Fig. 5.



befindlichen, kleinen, flachen Kessel *m* herablässt. Während nun die Flüssigkeit in dem grossen Kessel lebhaft siedet, befindet sie sich in dem kleinen Kessel verhältnissmässig in Ruhe. Hierdurch lagern sich die an den Wänden unaufhörlich aufgerührten Theile in letzterem und können so auf die einfachste Weise beseitigt werden. Beim weiteren Versieden krystallisiren dann die Chlorüre der Alkalimetalle aus, und sammeln sich ebenfalls grösstentheils in dem eingehängten Kessel an. Um grössere Krystalle zu erzielen, lässt man die Flüssigkeit etwas erkalten und zieht das Salz dann vermittelst Schaufeln aus. Sobald die Flüssigkeit bis auf 50° bis 48° C. erkaltet ist, so krystallisirt der Rohsalpeter neben Kochsalz und Chlorkalium in kleinen, gelben Krystallen. Die Mutterlauge fügt man dann zum nächsten Sud.

Es ist noch zu erwähnen, wie man den auskrystallisirenden Chlormetallen die anhaftende Mutterlauge entzieht. Ein Korb voll Mutterlaugensalz wird eine Zeitlang in siedendes Wasser gehängt und mehrmals durch einen andern ersetzt. Beträgt das Wasser seiner Menge nach bei weitem weniger, als zur Auflösung alles Salzes erforderlich ist, so entsteht im Anfang eine gesättigte Lösung von Chlorüren, welche aus den folgenden Körben von diesen nichts mehr, wohl aber allen Salpeter auflöst, so dass zuletzt das Wasser allen Salpeter und nur einen Theil der Chlormetalle in Lösung hat, während ein grosser Theil dieser lezteren ungelöst zurückgeblieben ist.

Da auf diese Weise dem Salpeter stets noch namhafte Mengen von Chlormetallen anhaften, deren Beseitigung aber für manche Zwecke, wie dessen Gebrauch in der Medicin, namentlich aber bei der Verwendung zum Schiesspulver durchaus nothwendig ist, so muss der meiste Salpeter noch gereinigt oder raffinirt werden.

Das hierzu von Baumé und Lavoisier eingeführte Verfahren beruht theilweise auf dem ungleichen Einfluss, den die Wärme auf die Löslichkeit des Salpeters und der Chlormetalle ausübt, theils auf dem Verhalten der Extractivstoffe zu gewöhnlichem Leim, der damit un-

lösliche Verbindungen eingeht, zum Theil aber auch auf einer geschickten Umgehung der Umstände, die eine Verunreinigung der Krystalle veranlassen; hierunter ist nämlich der Umstand zu verstehen, dass aus einer Flüssigkeit nur gleichartige, d. h. aus dem nämlichen Salze bestehende, Krystalle gleichzeitig auskrystallisiren können, man lässt daher den Salpeter aus der Kochsalzlösung auskrystallisiren, der dann von anhängender Mutterlauge (den gelösten Chlorüren) leicht gereinigt werden kann. Da ferner bei Bildung grösserer Krystalle es leicht durch die Aneinanderlegung derselben geschehen kann, dass noch kochsalzhaltige Mutterlauge mechanisch eingeschlossen wird, so sucht man dies durch Störung des Krystallisationsprocesses, d. h. durch Erzeugung kleiner Krystalle zu vermeiden und beobachtet beim Auflösen im Uebrigen das vorhin angegebene Verfahren.

Nimmt man z. B. an, der Rohsalpeter enthalte 6 Proc. Chlorkalium und 14 Proc. Chlornatrium, und zum Auflösen seien 12 Ctr. Wasser auf 60 Ctr. Rohsalpeter verwendet, so wird, wenn man von sonstigen Verunreinigungen absieht, die Sache sich so stellen:

	Im Rohsalpeter enthalten:	die 12 Ctr. Wasser vermögen bei 100° C. aufzulösen
Chlorkalium . . .	360 Pfd.	684 Pfd.
Chlornatrium . . .	840 „	470 „
Salpeter	4800 „	4800 „

mithin werden 370 Pfd. Kochsalz ungelöst bleiben. Ehe man die Lauge bis zur vollständigen Krystallisation eindampft, setzt man, nachdem nochmals vorher mit Wasser verdünnt wurde, zur Entfernung der Extractivstoffe etwas Leim zu. Diese werden hierdurch gebunden und setzen sich schaumförmig an der Oberfläche der Flüssigkeit ab, von der sie leicht abgenommen werden können. Man lässt hierauf die Flüssigkeit sich bei einer Temperatur von 80° C. ein bis zwei Tage ruhig absetzen. Hat man die Trübung abgesondert, so giebt man die Flüssigkeit in sogenannte Krystallisirbecken. Diese sind von Kupferblech getriebene Gefässe, von der Form eines flachen Prismas, die mit dem Rande auf einer hölzernen Unterlage *a* befestigt sind. Die doppelte Neigung

Fig. 6.

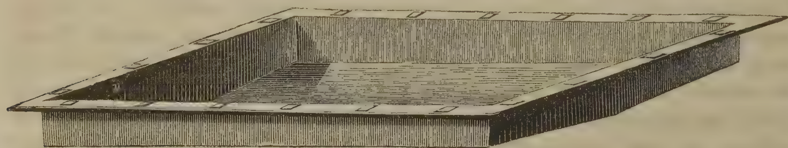
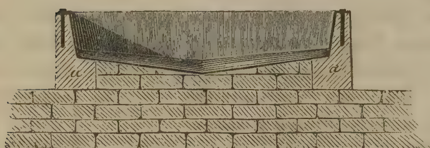


Fig. 7.



des Gefässes, sowohl seiner Länge als der Bodenfläche nach gegen die Mitte zu, lässt den tiefsten Punkt in eine der schmalen Seiten fallen.

Sobald die Temperatur der Lauge auf die der Umgebung gesunken ist, wird durch unablässiges Umrühren die Krystallisation von »Salpetermehl« bewerkstelligt, häuft sich dasselbe an, so

wird es nach dem höheren Theile des Beckens heraufgezogen, wo es so lange verbleibt als noch gefärbte Lauge nach dem tieferen Theile zurückfliesst. Ist genau nach den beschriebenen Verhältnissen gearbeitet worden, so werden nur geringe Mengen von Chlorüren bei dem Salpetermehle sich befinden. Setzen wir voraus, dass bei obigem Beispiele die Lauge auf 18° C. erkalte, und nehmen für die Löslichkeit der Salze die oben angegebenen Zahlen, so ergeben sich folgende Verhältnisse:

	Ueberhaupt wurden aufgelöst von den 12 Ctr. Wasser	die rückst. Mutterlauge vermag bei 18° C. gelöst zu erhalten	folglich sind herauskrystallisirt
Salpeter . . .	4800 Pfd.	348 Pfd. . . .	4452 Pfd. (Mehl)
Kochsalz . .	470 „	414 „ . . .	56 „
Chlorkalium	360 „	396 „	0 „

d. h. es werden sich in dem Mehle 1,2 Proc. Kochsalz finden.

Zur Entfernung der noch zurückgehaltenen Mutterlauge wird das Salpetermehl aus dem Krystallisirbecken in das sogenannte Waschbecken (Fig. 8 und 9) gebracht. Diese sind ungefähr 2,5 Meter lang

Fig. 8.

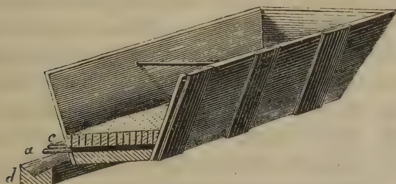
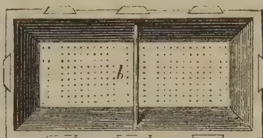


Fig. 9.



und 1 Meter breit, mit einem durchlöcherten Zwischenboden *b* versehen. Die durch denselben ablaufende Flüssigkeit kann man durch die Löcher *a*, mit den Zapfen *c* in die Rinne *d* ablassen. Das Waschen des Salpetermehls beruht auf denselben Principien wie das „Decken des Zuckers", das Salpetermehl wird nämlich mit einer concentrirten Lösung reinen Salpeters übergossen, bis die anhängende Chloralkalimetalle haltende Mutterlauge verdrängt ist. Vor seiner Versendung wird der Salpeter getrocknet und gesiebt, um die Knollen zurückzuhalten.

Bei einer Läuterung von 60 Ctr. Rohsalpeter fallen, zu jedem Gebrauche verwerthbar, nur 35 bis 36 Ctr. raffinirter Salpeter, so dass ein grosser Theil in die Mutterlauge geht, die beim Einsieden neuer Salzlaugen zugesetzt wird.

Eine immer grössere Ausdehnung findet in neuester Zeit die Fabrikation des Salpeters aus Natronsalpeter (Chilisalpeter), da die Operationen hierbei weniger umständlich und kostspielig sind. Hierbei kann man sich zur Umwandlung des salpetersauren Natrons entweder der Potasche oder auch des Chlorkaliums bedienen. Was zunächst die Bereitung aus Potasche betrifft, so wird einfach zu einer heissen concentrirten Lösung derselben der Natronsalpeter zugegeben, worauf sogleich kohlensaures Natron niederfällt, das so lange herausgenommen wird, als es sich beim weiteren Eindampfen zeigt. Im Krystallisirbecken erhält man nach dem Erkalten dann den Salpeter als Salpetermehl.

100 Pfd. Natronsalpeter erfordern, je nach der Reinheit, 80 bis 100 Pfd. Potasche.

Bei der Bereitung mit Chlorkalium wird eine Lösung des Natron-

salpeters mit diesem versotten, Kochsalz krystallisirt beim Verdampfen, während der Kalisalpeter beim Erkalten sich abscheidet, und zweckmässig als Salpetermehl gewonnen wird. Hat man Natronsalpeter und Chlorkalium in passendem Verhältnisse in der möglichst kleinen Menge Wasser gelöst, so kann man auch den Salpeter aus der Kochsalzlösung krystallisiren lassen [1]).

Die Hauptschwierigkeit bei der Fabrikation des Salpeters aus Chilisalpeter findet sich in dem stets vorhandenen Chlornatrium. Wird z. B. bei der Zersetzung mehr Potasche zugegeben, als der reine Natronsalpeter erfordert, so wird ein Theil derselben eine weitere Zersetzung mit Kochsalz eingehen, im entgegengesetzten Falle jedoch leicht durch nicht zersetzten Natronsalpeter das Product verunreinigt werden. Diese Uebelstände können durch Umkrystallisiren des Natronsalpeters leicht vermieden werden.

Im Handel findet sich der Salpeter in drei verschiedenen Formen, wovon die als Salpetermehl meistens das reinste Product ist. Die grossen Krystalle, rhombische Prismen, sind, wie schon oben angeführt, stets durch den Einschluss von Mutterlauge verunreinigt. Die dritte Form, das *Nitrum tabulatum*, *Sal prunellae*, *Cristal minéral*, ist geschmolzener Salpeter, in Form von sogenannten Zeltchen, ein unreines Product, weil derselbe durch die Schmelzhitze schon theilweise zersetzt ward, und das *Sal prunellae* daher etwas salpetrigsaures Kali enthält.

Der Salpeter hat einen kühlenden, bitteren Geschmack, ist weiss und geruchlos und schmilzt schon unter Glühhitze bei 339° C. zu einer farblosen Flüssigkeit, die bei 338° C. erstarrt; in stärkerer Hitze wird er zersetzt. Derselbe löst sich, nach Gay-Lussac (vergl. S. 115), wenn vollkommen rein und bei Abwesenheit von fremden Salzen, in $7\frac{1}{2}$ Wasser von 0°, in fast $3\frac{1}{2}$ von 18° C., in $1\frac{1}{3}$ von 45° C., in weniger als $\frac{1}{2}$ von 90° C. und in 0,4 Wasser von 100° C. In Weingeist löst er sich wenig, in absolutem Alkohol gar nicht.

Das reine salpetersaure Kali besitzt ein specif. Gewicht von 2,058 (Kopp), 2,1006 (Karsten). Es krystallisirt unter gewöhnlichen Umständen aus einer concentrirten Lösung in langen, sechsseitigen Säulen, die dem zwei- und zweigliedrigen System angehören, gewöhnlich gestreift sind, kein gebundenes Wasser enthalten, wohl aber etwas Mutterlauge in länglichen Höhlungen einschliessen. Ausser in dieser Form, die der des Arragonits entspricht, kann der Salpeter auch noch in der dem gewöhnlichen Kalkspath analogen Gestalt erhalten werden; Frankenheim [2]) beobachtete, dass beim Verdunsten eines Tropfens Salpeterlösung unter dem Mikroskop ausser der gewöhnlichen prismatischen auch rhomboëdrische Formen sichtbar sind. Nach seinen Beobachtungen bilden sich aus einem langsam verdunstenden Tropfen Salpeterlösung fast nur rhomboëdrische Krystalle, welche bei der Berührung mit einem prismatischen Krystalle sogleich trübe werden, und zu einem Aggregat prismatischer Theilchen zerfallen; auch andere feste Körper leiten diese Umwandlung ein, jedoch schwierig, wenn der rhomboëdrische Krystall trocken ist. Der Salpeter ist in der rhomboëdrischen Form leichter löslich und bildet leicht übersättigte Lösungen. Auch hat Frankenheim die umgekehrte Erscheinung — die Umwandlung prismatischer Kry-

---

[1]) Vergl. Chem. Centralbl. 1858, S. 569; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXLIX, S. 39. — [2]) Pogg. Annal. Bd. XCII, S. 354; Jahresb. f. 1854, S. 314.

stalle in rhomboëdrische beobachtet. Wird nämlich ein prismatischer Krystall bis nahe zum Schmelzpunkt erwärmt, so bildet er ein Aggregat rhomboëdrischer Theilchen. Alle diese Umwandlungen können namentlich dann deutlich unter dem Mikroskop beobachtet werden, wenn man den Krystall im polarisirten Lichte betrachtet.

Die vorzüglichsten Anwendungen findet der Kalisalpeter zum Schiesspulver; in der Fabrication der Schwefelsäure, Salpetersäure, von Glas, bei verschiedenen technischen Operationen, bei dem Einpöckeln des Fleisches und in neuerer Zeit auch in der Landwirthschaft sowohl als Dünger als auch zur Conservation des Getreides u. s. w. wird statt des Kalisalpeters der wohlfeilere Natronsalpeter benutzt. Der wechselnde Grad seiner Reinheit macht es in einzelnen Fällen, namentlich bei der Verwendung zu Schiesspulver nothwendig, den Salpeter auf seinen wahren Gehalt an salpetersaurem Kali zu prüfen. Es sind zu diesem Zweck hauptsächlich folgende technische Prüfungsmethoden im Gebrauch.

Eine der ältesten ist die von Schwarz angegebene schwedische Methode; sie beruht auf der nach der Reinheit wechselnden Beschaffenheit des Bruches von geschmolzenem Salpeter. Bei reinem Salpeter ist dieser grobstrahlig, bei einem Gehalt von $1^1/_2$ Proc. Chlornatrium ist dies strahlige Gefüge schon weniger deutlich, bei $2^1/_2$ Proc. zeigt sich in der Mitte ein vollständig amorpher Streifen und bei $3^1/_2$ Proc. tritt nur noch an den Kanten ein strahliges Gefüge auf.

In Frankreich bedient man sich zuweilen noch einer von Riffault vorgeschlagenen Methode. Man wäscht eine abgewogene Menge des zu untersuchenden trockenen Rohsalpeters bei einer mittleren Temperatur von 16° C. mit einer concentrirten Lösung von reinem Salpeter aus. Diese zieht die Chlorüre aus, während sie den Salpeter unangegriffen lässt. Zu einer Probe von $25^1/_5$ Lth. sind 37 Lth. reiner Salpeterlösung vorgeschrieben, welche 17 Lth. Kochsalz noch aufzunehmen im Stande sind. Die Schwierigkeit dieser Methode besteht darin, die überschüssige Lauge dem Salpeter wieder zu entziehen, welches am besten durch Trocknen des Filters auf Gypsplatten geschieht. Da jedoch stets eine kleine Menge Salpeter in der Lösung zurückgehalten wird, so muss man erfahrungsgemäss von dem Gewichte des rückständigen Salpeters 2 Proc. in Abzug bringen.

Die Ungenauigkeit vorstehender Methode veranlasste Gay-Lussac, eine Bestimmung des Salpeters auf alkalimetrischem Wege vorzuschlagen. Zu diesem Zwecke wird der Salpeter durch Glühen mit der Hälfte seines Gewichtes an Kohle und 4 Gew.-Thln. Kochsalz (welches die Reaction mildert) geglüht. Hierbei geht das salpetersaure Kali in kohlensaures über. Die geschmolzene Masse wird in Wasser gelöst, filtrirt und hierauf durch verdünnte Schwefelsäure von bekanntem Titer volumetrisch bestimmt, und hiernach der Gehalt an Salpeter berechnet.

Abel und Bloxam[1]) haben in der neueren Zeit diese Methode einer genauern Prüfung unterworfen und gefunden, dass sie in der von Gay-Lussac angegebenen Form häufig grosse Irrthümer veranlasst, indem einmal in den meisten Fällen nicht aller Salpeter zersetzt

---

[1]) Chemic. Society Quart. Journal T. IX, p. 97; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXLIII, S. 282.

wird, und dann sich oft eine nicht unbedeutende Menge von Cyankalium erzeugt, welches sich beim Glühen weiter in cyansaures Kali und nach dem Auflösen theilweise in Ammoniak verwandelt. In einer späteren Mittheilung [1]) führen dieselben an, dass man befriedigende Resultate erhält, wenn man 20 Gran des Salpeters mit 5 Gran geglühtem sehr fein vertheiltem Graphit (wie man ihn nach Brodie's [2]) Verfahren erhält) und 80 Gran Chlornatrium im Plantintiegel bei mässiger Rothglühhitze verpufft. Es soll sich hierbei kein cyansaures Kali bilden, und das von ihnen frühere vorgeschlagene weitere Erhitzen der Masse mit chlorsaurem Kali nur dann nothwendig sein, wenn der zu prüfende Salpeter schwefelsaure Salze enthält. Sollte der Graphit Schwefeleisen enthalten, so muss dieses zuvor durch Behandeln mit Säure ausgezogen werden. Das chlorsaure Kali wird in dem angegebenen Fall erst nach Entfernung des Tiegels aus der Muffel auf die Oberfläche der Masse gestreut und am besten so lange über der Lampe erhitzt, als noch ein Aufbrausen zu bemerken ist.

In Oesterreich ist die vom Oberst Huss angegebene Methode noch allgemein im Gange. Sie gründet sich auf der verschiedenen Löslichkeit des Salpeters im Wasser bei verschiedenen Temperaturen. Hiernach werden 10 Loth Salpeter in 25 Loth Wasser von 50° C. gelöst, und unter beständigem Umrühren wird mittelst eines in Viertelsgrade getheilten Thermometers die Temperatur beobachtet, bei der die ersten Krystalle anschiessen. Es ergiebt sich dann aus folgender Tabelle der Gehalt an Salpeter.

Temperatur nach Graden R.	100 Thle. der Auflösung enthalten reinen Salpeter.	100 Thle. des geprüften Salpeters enthalten reinen Salpeter.	Temperatur nach Graden R.	100 Thle. der Auflösung enthalten reinen Salpeter.	100 Thle. des geprüften Salpeters enthalten reinen Salpeter.
+ 8°	22,27	55,7	+ 14,25°	30,00	75
8,25	22,53	56,3	14,50	30,36	75,9
8,50	22,80	57,0	14,75	30,72	76,8
8,75	23,08	57,7	15	31,09	77,7
9	23,36	58,4	15,25	31,46	78,6
9,25	23,64	59,1	15,50	31,83	79,6
9,50	23,92	59,8	15,75	32,21	80,5
9,75	24,21	60,5	16	32,59	81,5
10	24,51	61,3	16,25	32,97	82,4
10,25	24,81	62	16,50	33,36	83,4
10,50	25,12	62,8	16,75	33,75	84,4
10,75	25,41	63,5	17	34,15	85,4
11	25,71	64,3	17,25	34,55	86,4
11,25	26,02	65	17,50	34,90	87,4
11,50	26,32	65,8	17,75	35,38	88,4
11,75	26,64	66,6	81	35,81	89,5
12	26,96	67,4	18,25	36,25	90,6
12,25	27,28	68,2	18,50	36,70	91,7
12,50	27,61	69	18,75	37,15	92,9
12,75	27,94	69,8	19	37,61	94
13	28,27	70,7	19,25	38,08	95,2
13,25	28,61	71,5	19,50	38,55	96,4
13,50	28,95	72,4	19,75	39,03	97,6
13,75	29,30	73,2	20	39,51	98,8
14	29,65	74,1	20,25	40	100

[1]) Chemic. Society Quart. Journal T. X, p. 107. — [2]) Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1855, S. 297.

Fr. Toel[1]) hat in neuester Zeit die Huss'sche Methode revidirt und nur dann genaue Resultate erhalten, wenn er in 100 Thln. Wasser von 45⁰R. (56⁰,2 C.) 40 Thle. des zu untersuchenden Salpeters auflöst, diese Lösung durch Einsetzen in kaltes Wasser unter fortwährendem Umrühren abkühlt und genau den Krystallisationspunkt beobachtet. Es ist, nach Toel, besonders wichtig, das richtige Verhältniss zwischen Wasser und Salpeter anzuwenden, weshalb er die Vorsicht braucht, den Salpeter in einem tarirten Becherglase mit der angegebenen Wassermenge und eingestelltem Thermometer in einem Wasserbade auf eine Temperatur von 45⁰ bis 50⁰ R. zu erwärmen. Hierbei ist es nöthig, das während des Lösens verdampfte Wasser zu ersetzen. Auch filtrirt er die Lösung, um die in derselben suspendirten, die Krystallisation befördernden Partikelchen zu beseitigen, und benutzt die zuerst durchgelaufene Hälfte zur Krystallisationsbestimmung. Auf 10 Drachmen Salpeter und 25 Drachmen Wasser soll die beim Lösen verdampfende Wassermenge gewöhnlich 8 bis 10 Gran, und die beim Kühlen und Rühren verdampfende etwa nur 2 bis 3 Gran betragen. Mit Hülfe dieses Verfahrens ermittelten Toel und Hoyermann[2]) auch einen Natrongehalt im Kalisalpeter. Bei der Fabrikation des Kalisalpeters oder Natronsalpeters ist nämlich die Umsetzung durch kohlensaures Kali nie vollständig (siehe oben), da immer etwas unzersetzter Natronsalpeter in der Lösung zurückbleibt. Man bestimmt, nach ihnen, zunächst den Salpetergehalt nach der angegebenen Methode, löst dann circa 7½ Drachmen in 25 Drachmen Wasser und fügt eine Drachme kohlensaures Kali zu, bestimmt den Krystallisationspunkt und kocht eine halbe Stunde lang. Sobald die Lösung auf 50⁰ R. erkaltet ist, ersetzt man das verdampfte Wasser, filtrirt und wiederholt die Bestimmung des Krystallisationspunktes. War Natronsalpeter zugegen, so ist der Krystallisationspunkt gestiegen und zwar beträgt dies bei 1 Proc. Natronsalpeter 0,15⁰ R., bei 2 Proc. — 0,35⁰ R., bei 3 Proc. — 0,8⁰ R., bei 4 Proc. — 1,55⁰ R.

Eine fünfte Methode ist vor nicht langer Zeit von Pelouze in Anwendung gebracht. Diese ist eine maassanalytische Bestimmung und beruht auf der oxydirenden Wirkung der freien Salpetersäure auf Eisenoxydulsalze (vergl. Salpetersäure).

Am genauesten wird immer die Prüfung des raffinirten Salpeters auf den Gehalt seiner Verunreinigung durch Chlorverbindungen, worauf es in den meisten Fällen hauptsächlich ankommt, darin bestehen, den Chlorgehalt mittelst einer titrirten Silberlösung zu ermitteln. Bei der Voraussetzung, dass ein zur Pulverfabrikation tauglicher Salpeter höchstens 0,033 Proc. Chlormetall enthalten darf, beträgt dieses für 10 Grm. Salpeter 0,0033 Grm. Chlormetalle, ein Chlorgehalt, der nach den bekannten maassanalytischen Methoden mit Leichtigkeit und grosser Genauigkeit bestimmt werden kann.

Besonders wichtig ist noch die Prüfung des Salpeters auf einen Gehalt an Natronsalpeter. Da letzterer ein an der Luft zerfliessliches oder wenigstens stark Feuchtigkeit aufnehmendes Salz ist, so ist derartig verunreinigter Salpeter zur Schiesspulverfabrikation durchaus untauglich. Ausser der von Toel und Hoyermann vorher erwähn-

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. C, S. 78; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXLII, S. 284. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. C, S. 81.

ten Methode benutzt man in den Artillerielaboratorien Preussens zu einer annähernden Bestimmung des Gehaltes an Natronsalpeter eben dessen Eigenschaft, aus der Luft Wasser anzuziehen. Man hat beobachtet, dass reines salpetersaures Kali über Wasser aufbewahrt, selbst nach vierzehn Tagen fast keine Gewichtsvermehrung zeigte, dagegen salpetersaures Natron während dieser Zeit 25 Proc. Wasser aufgenommen hatte. Künstliche Gemenge, die man zu diesem Zwecke von beiden Salzen darstellte, ergaben nun, dass Gemenge mit

0,5 Proc., 1 Proc., 3 Proc., 5 Proc., 10 Proc. Natronsalpeter;
2,5 Proc., 4 Proc., 10 Proc., 12 Proc., 19 Proc. Wasser

nach vierzehn Tagen angezogen hatten.

Bei dieser Probe muss man sich überzeugt haben, dass das Salz keine Spur Chlorcalcium oder Chlormagnesium enthält, da diese stärker hygroskopisch sind als das Natronsalz.

H. und P. Reinsch[1]) erinnern daran, dass man einen Gehalt an Natronsalpeter mit Sicherheit auf der Kohle vor dem Löthrohre durch die gelbgesäumte Flamme erkennen kann. Sie fanden, dass noch 0,5 bis 1 Proc. Natronsalpeter in dieser Weise zu entdecken sind, wenn man in eine wohlausgeglühte Holzkohle eine kleine Grube bohrt, die wenigstens 0,5 Grm. von dem zu prüfenden Salpeter aufnimmt, und hierauf so lange die Löthrohrflamme auf den Rand der Kohlengrube einwirken lässt, bis sich der Salpeter entzündet.

Auch der Erstarrungspunkt des über den Schmelzpunkt hinaus erhitzten Kalisalpeters wird wesentlich verändert durch Einmengung von Natronsalpeter; ersteres erstarrt für sich bei 338° C., der Natronsalpeter bei 313° C. (310°,5 C. Person). Die Gemenge zeigten folgende Erstarrungspunkte, wenn in 100 Theilen der Substanz n Theile Natronsalpeter enthalten waren:

10	Theile	— 311° C.	50	Theile	— 229° C.
20	„	— 280°	60	„	— 244°
30	„	— 250°	70	„	— 262°
40	„	— 230°	80	„	— 281°
45,7	„	— 226°	90	„	— 298°.

Den niedrigsten Schmelzpunkt hat das Gemenge von gleichen Aequivalenten beider Salze (45,7 Natronsalpeter in 100) nach Schafgotsch 226° C., nach Person 219°,8° C. *Bs.*

Salpeteräther s. salpetrigsaures Aethyloxyd.

Salpeteräthersäure nennt Böttger[2]) ein nicht weiter untersuchtes Gemenge, welches er durch Oxydation von Salpeteräther erhielt mittelst einer Davy'schen Glühlampe, deren Docht aus mit Platin überzogenem Asbest bestand; die bei dem Glühen des Dochtes sich bildenden Dämpfe geben eine stark saure Flüssigkeit, welche aber die kohlensauren Salze nicht zersetzt; sie reducirt beim Kochen Goldchlorid, Quecksilberoxyd und salpetersaures Silberoxyd zu Metall; Platinchlorid wird nicht reducirt.

Salpeterätherweingeist s. Salpetergeist.

Salpeter, cubischer, syn. mit Natronsalpeter oder salpetersaurem Natron (s. d. unter salpetersaure Salze).

---

[1]) Jahrb. f. Pharm. Bd. VII, S. 19. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XII, S. 336.

Salpetererde s. Salpeter (S. 111).

Salpeter, flammender, Nitrum flammans, syn. mit salpetersaurem Ammoniumoxyd.

Salpetergas s. Stickoxyd.

Salpetergas, dephlogistisirtes, nannte Priestley das Stickoxydulgas.

Salpetergeist, versüsster Salpeterätherweingeist, *Spiritus nitrico-aethereus*, *Spiritus aetheris nitrosi*, *Spiritus nitri dulcis*, *Aether nitricus alcoholisatus*, ist ein schon lange bekanntes pharmaceutisches Präparat, welches wesentlich aus Salpeteräther, d. h. aus salpetrigsaurem Aethyloxyd und Alkohol besteht und je nach den Umständen mehr oder weniger Aldehyd, vielleicht auch geringe Mengen salpetersaures Aethyloxyd enthält.

Man kann den versüssten Salpetergeist einfach durch Vermischen von 1 Thl. Salpeteräther mit 8 Thln. wasserfreiem Alkohol erhalten, doch geben die meisten Pharmakopöen allgemein andere Vorschriften. Nach der Württembergischen werden 4½ Unze trockenes, gereinigtes, salpetersaures Kali in einer Tubulatretorte mit einer erkalteten Mischung von 4 Unzen käuflicher englischer Schwefelsäure und 2 Pfund höchst rectificirtem Weingeist (specif. Gewicht 0,837) übergossen. Man legt eine mit Sicherheitsrohr versehene Vorlage an und destillirt bei guter Abkühlung derselben aus dem Sandbade 20 Unzen über. Das Destillat wird mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Kali geschüttelt, bis es neutral ist, dann von der wässerigen Flüssigkeit getrennt und bei gelinder Hitze rectificirt. Specif. Gewicht = 0,845 bis 0,840.

Nach der Hannoverschen Pharmakopöe wird ein Gemisch von 6 Unzen Salpetersäure (specif. Gewicht = 1,195 bis 1,205) mit 24 Unzen höchst rectificirtem Weingeist (specif. Gewicht = 0,841) nachdem es 24 Stunden gestanden, destillirt, bis 20 Unzen übergegangen sind. Das Destillat soll über einer halben Unze gebrannter Magnesia rectificirt werden. Specif. Gewicht = 0,840 bis 0,850.

Das Verfahren der Preussischen Pharmacopöe ist anders. Darnach mischt man 3 Unzen rauchende Salpetersäure von 1,52 specif. Gewicht mit 24 Unzen wasserfreiem Alkohol und destillirt aus einer Retorte bei sehr gelindem Feuer 20 Unzen. Das Destillat wird 24 Stunden lang unter öfterem Umschütteln mit 1 Drachme gebrannter Magnesia in Berührung gelassen, klar abgegossen und bis zur Trockne rectificirt, wobei die zuerst übergehende Unze beseitigt wird. Specif. Gewicht = 0,820 bis 0,825.

Es sind noch verschiedene andere Vorschläge zur Bereitung des Salpetergeistes gemacht. Wilms[1]) giebt folgende Vorschrift: 7½ Unze sehr fein geriebenes und getrocknetes salpetersaures Bleioxyd werden in einer Retorte mit einer erkalteten Mischung von 24 Unzen Alkohol von 0,810 specif. Gewicht und 2½ Unze reiner Schwefelsäure von 1,843 bis 1,845 specif. Gewicht übergossen. Nach Anfügung eines guten Kühlapparats destillirt man 22 Unzen ab und lässt diese unter

[1]) Arch. d. Pharm. Bd. LXXXII, S. 279.

öfterem Umschütteln so lange mit 30 bis 40 Gran kohlensaurem Kali in Berührung, bis die saure Reaction des Destillats verschwunden ist. Zuletzt rectificirt man dasselbe aus einer Retorte über 10 Gran gebrannter Magnesia, indem man 20 Unzen übergehen lässt. Specif. Gewicht = 0,824 bis 0,825.

Mohr[1]) giebt folgende Methode an: Man mischt Alkohol von 0,833 specif. Gewicht, Wasser und Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht, von jedem 24 Unzen und setzt 4 Unzen Kupferspäne hinzu. Davon werden 24 Unzen abdestillirt. Das Destillat wird mit etwas Lackmustinctur gemischt und tropfenweise mit Aetznatronlauge versetzt, bis die Flüssigkeit anfängt blau zu werden, dann zieht man 8 Unzen ab und mischt diese mit 16 Unzen höchst rectificirtem Weingeist.

Grant[2]) schlägt folgendes Verfahren vor: 2 Drachmen zerriebene Stärke werden mit 1 Unze rectificirtem Weingeist gemischt, dann fügt man 1 Drachme Salpetersäure von 1,36 specif. Gewicht hinzu und erwärmt das Gemisch gelinde in einer Retorte, bis sich eine Reaction zeigt. Es entwickelt sich salpetrigsaures Aethyloxyd, dieses wird durch eine Flasche mit Wasser geleitet, um freie Säure zu entfernen, und von da in ein Gefäss, welches 9 Unzen Alkohol enthält, von welchem es absorbirt wird und das verlangte Product darstellt.

Die salpetrige Säure entsteht hier durch Desoxydation der Salpetersäure mittelst eines Theils des Alkohols selbst, oder des Kupfers oder Stärkmehls, wenn diese nach Mohr oder Grant angewendet wurden. Bei der Oxydation von Alkohol durch Salpetersäure entstehen neben dem salpetrigen Aethyloxyd noch andere flüchtige Producte, namentlich Aldehyd, theils bilden sich nicht flüchtige Körper, welche nach der Destillation im Rückstande bleiben (vgl. bei salpetrigsaurem Aethyloxyd unter salpetrigsaure Salze).

Oefters hat man auch bei der Reaction zwischen Salpetersäure und Alkohol die Bildung von Cyan oder Cyanwasserstoffsäure wahrgenommen, besonders dann, wenn sie durch stärkere Hitze unterstützt wurde. Die Temperatur und ungleiche Concentration der Säure und des Alkohols haben einen unverkennbaren Einfluss bei der Reaction, darnach muss auch das Product ein verschiedenes sein, doch fehlen hierüber noch genauere Untersuchungen. Ferner weiss man nicht mit Gewissheit, ob sich bei der Wechselwirkung von Alkohol und Salpetersäure, nicht auch salpetersaures Aethyloxyd bilde, es ist allerdings möglich, selbst wahrscheinlich. Reich hat den Vorschlag gemacht, eigens diese Aetherart zu bereiten und sie dem Salpeteräther zu substituiren; natürlich ist dieses nicht ohne Weiteres zulässig, da es ein anderes Präparat ist als der Salpeterätherweingeist. Nach Mohr wird aus Salpetersäure und Alkohol kein salpetrigsaures Aethyloxyd gebildet, sondern ein Substitutionsproduct des letzteren, welches wahrscheinlich Stickstoffoxyd enthält. Diese Hypothese scheint indess durch bestimmte gegentheilige Erfahrungen widerlegt zu sein.

Die Darstellung des Salpetergeistes geschieht gewiss besser aus einem Kolben, welcher mit dem Liebig'schen Kühlapparat verbunden ist, als aus einer Retorte mit Vorlage; die Kühlung ist vollständiger, und man kann mit grösserer Bequemlichkeit die vorgeschriebene Menge

[1]) Buchner's N. Repert. Bd. III, S. 145 ff. — [2]) Pharmac. Journ. and Transact. T. X. p. 244; Canst. Jahresber. 1850, S. 122.

des Destillats wegnehmen, ohne den ganzen Apparat zu derangiren. Uebrigens muss die Destillation bei gelindem Feuer vorgenommen werden, besonders gegen das Ende, weil sonst die Reaction zwischen Salpetersäure und Alkohol, zumal wenn beide sehr concentrirt sind, so heftig werden kann, dass das Ganze mit einer Art Explosion übergeschleudert wird. Anfangs geht fast nur Weingeist über, später ist derselbe mehr und mehr mit Salpeteräther gemischt. Bei der Rectification des rohen Destillats geht umgekehrt zuerst vorzugsweise Aether über, als der flüchtigere Bestandtheil des Gemisches, und da diesem doch die arzneiliche Wirksamkeit des Präparats hauptsächlich zuzuschreiben ist, so sieht man keinen Grund ein, warum die Preussische Pharmakopöe die erste Unze des Destillats verwirft, wenn es nicht etwa der ist, dass dieser Antheil besonders leicht sauer wird.

Marsson[1]) erhielt, bei Anwendung eines Alkohols von 0,810 specif. Gewicht und übrigens nach Anweisung der Preussischen Pharmakopöe arbeitend, das Product immer etwas leichter, als von dem vorgeschriebenen specif. Gewicht = 0,820 bis 0,825. Weil nun die später übergehenden Antheile specifisch schwerer werden, so schlägt er vor, nicht gerade 20 Unzen zu destilliren, sondern etwas darüber hinaus zu gehen. Aehnliche Erfahrungen haben auch Sandrock[2]) und Mohr gemacht. Letzterer fand, dass der Siedepunkt bei der Rectification des Salpetergeistes fortwährend stieg und dass die ersten Portionen den meisten Aether enthielten. Da eine reine rauchende Salpetersäure von 1,52 specif. Gewicht schwer zu haben und in den pharmaceutischen Laboratorien ohne besondere Umstände nicht herzustellen ist, so empfiehlt Mohr eine schwächere von 1,40 bis 1,44, von welcher man natürlich eine entsprechende grössere Menge nehmen müsste. Dass man nach Vorschrift der Hannoverschen Pharmakopöe die Magnesia bei der Rectification mit in die Retorte bringt, ist unzweckmässig, da sie ein unangenehmes, ja für die Retorte gefährliches Stossen und Spritzen der Flüssigkeit verursacht.

Der versüsste Salpetergeist ist eine klare, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch nach Reinetteäpfeln und entsprechendem, etwas gewürzhaft süsslichem Geschmack. Das specifische Gewicht variirt, wie schon oben bei den verschiedenen Bereitungsarten angegeben, je nach der Vorschrift. Die Flüssigkeit ist entweder farblos oder gelblich. Man weiss nicht mit Gewissheit, worin diese Verschiedenheit der Farbe begründet ist, vielleicht enthält der gelbliche vorzugsweise salpetrigsaures (? oder eine Nitroverbindung), der farblose salpetersaures Aethyloxyd, wenigstens zeigt sich bei dem nach Reich's Vorschlage unter Beihülfe von Harnstoff bereiteten Salpetergeist, welcher keine salpetrige Säure enthalten kann, kaum Farbe. Nach Couërbe soll man die Farbe durch Rectification über Zucker entfernen können, dem widerspricht aber Mohr, doch könne man durch blosse Rectification einen gewissen Antheil farblos erhalten.

Beim Aufbewahren nimmt der Salpetergeist, auch wenn er vollkommen neutral war, früher oder später eine saure Reaction an. Bei dem nach der preussischen Pharmakopöe bereiteten soll er, kaum rectificirt, schon wieder sauer sein. Luftzutritt befördert die Säuerung, weshalb es immer vorgeschrieben wird, das rectificirte Product in

---

[1]) Arch. d. Pharm. [2.] Bd. LV, S. 278 ff. — [2]) Arch. d. Pharm. Bd. CXXIV, S. 152 ff.

kleinen, ganz gefüllten und gut verschlossenen Gläsern aufzubewahren, von denen zur Zeit immer nur eins in Gebrauch genommen wird. Das Sauerwerden ist zum Theil wohl durch den Gehalt an Aldehyd bedingt, das bekanntlich durch Oxydation in Essigsäure übergeht. Sandrock behandelte einen sauer gewordenen Salpetergeist mit gebrannter Magnesia, goss von dem grössten Theil derselben ab und rectificirte. Der Rückstand in der Retorte bestand aus Magnesia, etwas Aldehydharz, essigsaurer, ameisensaurer, salpetrigsaurer und salpetersaurer Magnesia. Reich fand in sauer gewordenem Salpetergeist immer Zuckersäure, mitunter auch Aepfelsäure, ferner Essigsäure und einmal Ameisensäure in beträchtlicher Menge. Das Sauerwerden kann nach demselben Schriftsteller verhütet werden, wenn man den Salpetergeist mit weinsteinsaurem Kali statt mit Magnesia entsäuert, mit Chlorcalcium entwässert und nach der Rectification in wohlverschlossenen, kleinen Gläsern aufbewahrt. Darnach würde also auch das Wasser an der Säuerung seinen Antheil haben. Schmidt empfiehlt die Entwässerung durch Rectification über weissen Bolus. Hin und wieder bewahrt man den Salpetergeist über Magnesia auf; dadurch wird zwar die saure Reaction gehindert, es findet aber zugleich eine partielle Zersetzung statt, das Präparat wird talkerdehaltig und verflüchtigt sich nicht mehr ohne Rückstand. Uebrigens darf man auf die Neutralität des Salpetergeistes kein zu grosses Gewicht legen; das Sauerwerden liegt einmal in der Natur des Körpers, hindert man dasselbe, so treten oft andere Uebelstände ein; freilich muss die Säure nicht so überhand nehmen, dass das Product mit kohlensaurem Kali aufbraust.

Harms [1]) hat die interessante Erfahrung gemacht, dass der Salpetergeist in Berührung mit Goldschwefel oder Kermes unter Entwickelung von Stickstoffoxydgas lebhaft aufschäumt und dass der ätherartig riechende, neutrale Rückstand salpetersaures Aethyloxyd zu enthalten scheint. Die Antimonpräparate bleiben unverändert. Ein Decoct von Caragheenmoos, Isländischmoossyrup, Wachholder- und Hollundermus, sollen eine gleiche Wirkung haben. Die Reaction geht unter Mitwirkung von Wasser vor sich, mit dem das salpetrigsaure Aethyloxyd in salpetersaures Aethyloxyd, Alkohol und Stickstoffoxyd zerfällt.

Eine Verunreinigung des Salpetergeistes mit Salzäther verräth sich, wenn man ihn mit Wasser mischt, anzündet und die rückständige Flüssigkeit mit salpetersaurem Silber versetzt, wo sich Chlorsilber in käsigen Flocken niederschlägt. Hierbei ist jedoch auf einen möglichen Blausäure- oder Cyangehalt des Präparats Rücksicht zu nehmen, in Folge dessen Cyansilber statt des Chlorsilbers oder neben demselben entstehen müsste; es könnte selbst während der Verbrennung eine Cyanbildung stattfinden. Krauthausen hat bei grösseren Mengen die Entstehung von Knallsilber wahrgenommen. Als Mohr ein Gemenge von gleichen Theilen Alkohol von 0,84 specif. Gewicht, Wasser und Salpetersäure destillirte, erhielt er ein cyanhaltiges Product, worin jedoch das Cyan sich in einer Verbindung befand, die erst durch Ammoniak aufgehoben werden musste, ehe die Reaction mit Silberlösung eintrat. Durch Rectification mit ein wenig Kali wurde es frei von Cyan. Hiernach würde also auch ein über Magnesia rectificirter Salpetergeist wohl keine Blausäure oder Cyan mehr enthalten. Nach Kraut-

[1]) Arch. d. Pharm. Bd. LXXXVIII, S. 164.

hausen[1]) kann man einen Gehalt von Salzäther im Salpetergeist nicht allein mit Sicherheit entdecken, sondern selbst quantitativ bestimmen, wenn man denselben mit Ammoniak vermischt, alles überschüssige Ammoniak und allen Alkohol verdunsten lässt und die rückständige Flüssigkeit mit salpetersaurem Quecksilberoxydul versetzt. Es schlägt sich Quecksilberchlorür nieder, aus dessen Gewicht die Menge des Chloräthers berechnet wird. Statt des Quecksilbersalzes wird man besser salpetersaures Silber anwenden. Will man den Gehalt des Salpetergeistes an salpetrigsaurem Aethyloxyd bestimmen, so versetzt man eine abgewogene Menge desselben so lange mit Chlorwasser, bis der Chlorgeruch nicht mehr verschwindet, digerirt dann mit überschüssigem Silberoxyd, filtrirt und präcipitirt mit Salzsäure. Aus dem Gewichte des gefällten Chlorsilbers berechnet man die Menge des salpetrigsauren Aethyloxyds $\left(\text{durch Multiplication mit } \frac{75}{143{,}5}\right)$ nach der Gleichung $Ag\,Cl = C_4\,H_5\,O\,.\,N\,O_3$.

Der Salpetergeist unterscheidet sich von dem sehr ähnlichen versüssten Salzgeist dadurch, und dass er Guajaktinctur blau, ein Decoct von Chinarinde und Nelkenwurz schmutzig grün färbt.

Der saure Rückstand von der Destillation des Salpetergeistes lässt sich mit chromsaurem Kali zu einer schwarzen Dinte benutzen (s. d. Art. Dinte). Reich fand darin Oxalsäure, Zuckersäure und Aepfelsäure, Dèbus hingegen[2]) hat als Oxydationsproducte des Alkohols durch Salpetersäure einen aldehydartigen Körper, das sogenannte Glyoxal und zwei neue Säuren nachgewiesen, Glycolsäure und Glyoxalsäure. Alle drei gehen durch fortgesetzte Oxydation zuletzt in Oxalsäure über.

Wp.

Salpetergeist, versüsster, s. Salpetergeist.

Salpeterluft, syn. für Stickstoff.

Salpeternaphta s. salpetrigsaures Aethyloxyd.

Salpeterplantagen s. unter Salpeter S. 111.

Salpeter, prismatischer; syn. Kalisalpeter, zum Unterschiede von dem (fälschlich als cubisch bezeichneten) rhomboëdrischen Natronsalpeter.

Salpetersäuren. Die sauerstoffreichsten Oxyde des Stickstoffs bilden Säuren; es sind: Salpetersäure NO_5; Untersalpetersäure NO_4; salpetrige Säure NO_3.

Die Salpetersäure ist von diesen dreien die bekannteste und wichtigste; nur durch Zersetzung derselben werden die beiden anderen Säuren erhalten.

Salpetersäure.

Vollkommene Salpetersäure, Stickstoffsäure, *Acidum nitricum, Acide nitrique, Acide azotique, nitric acid.* Im verdünnten Zustande: Scheidewasser, *aqua fortis.* Formel NO_5, oder als Monohydrat $HO\,.\,NO_5$.

[1]) Arch. d. Pharm. Bd. LXXXIX, S. 44. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CII, S. 20.

Die Salpetersäure, die höchste Oxydationsstufe des Stickstoffs, ist Jahrhunderte lang bekannt. Schon im 8. Jahrhundert wird dieselbe in den Geber'schen Schriften erwähnt, später, im 13. Jahrhundert lehrte Raymund Lullius sie durch Zersetzung des Salpeters mit Eisenvitriol darstellen, und Glauber gewann die Säure auf dem noch jetzt gebräuchlichen Wege durch Zerlegung des Salpeters mit Schwefelsäure. Ihre Zusammensetzung jedoch wurde erst im Jahre 1776 durch Lavoisier ermittelt, und Cavendish beobachtete zuerst im Jahre 1785 ihre Bildung aus den sie constituirenden Elementen, Stickstoff und Sauerstoff. Im wasserfreien Zustande jedoch kommt sie in der Natur ebensowenig wie als Hydrat frei vor, sondern sie findet sich stets nur an Basen gebunden in den salpetersauren Salzen. Von diesen Salzen sind es namentlich die Verbindungen mit Kali, Natron, Kalk und Bittererde, welche allgemein verbreitet, wenn auch nur in geringer Menge, angetroffen werden. Vorzugsweise in der obersten Erdschicht (der sogenannten Ackerkrume) kommen diese Verbindungen allgemein vor, und in heissen und feuchten Klimaten sogar in einigermaassen beträchtlichen Quantitäten. Das salpetersaure Kali, der gewöhnliche Salpeter z. B., kommt in einigen Theilen Indiens in grösserer Anhäufung vor, und von dem salpetersauren Natron, dem sogenannten Chilisalpeter, hat man ein beträchtliches Lager an der Westküste von Südamerika nördlich von Chili angetroffen (vergl. Salpeter und salpetersaures Natron).

Alle diese Salze entstehen da, wo stickstoffhaltige organische Körper, bei Gegenwart von starken Basen, wie Kali oder Kalk, an der Luft verwesen; aus dieser Quelle stammen auch die salpetersauren Verbindungen, welche wir im Mauerwerk der Ställe und in manchen Brunnenwassern vorfinden. Auch das Regen- und Schneewasser, sowie der Hagel, der Nebel und Thau, überhaupt die atmosphärischen Niederschläge, enthalten Spuren von Salpetersäure (nach Liebig an Ammoniak gebunden) welche wahrscheinlich durch directe Vereinigung von Stickstoff und Sauerstoff unter Vermittelung der Luftelektricität entsteht. Boussingault [1]) fand in 1 Liter Regenwasser 0,3 bis 2,0 zuweilen 3,4 bis 6,2 Milligrm. Salpetersäure. Nach Bence Jones [2]) findet sich Salpetersäure nicht in normalem Harn aber nach dem Einnehmen von kohlensaurem Ammoniak, Ammoniakflüssigkeit, weinsaurem Ammoniak, Chlorammonium oder Harnstoff, welches Sachverhältniss Neubauer durch eine neue Untersuchung [3]) jedoch wieder zweifelhaft macht.

Die Salpetersäure bildet sich durch directe Oxydation des Stickstoffs, jedoch nur in bestimmten Fällen. Lässt man z. B. durch ein über Wasser oder wässerigem Kali stehendes Gemenge von 1 Vol. Stickstoffgas und $2^1/_2$ Vol. Sauerstoffgas wochenlang elektrische Funken durchschlagen, so verdichten sich die beiden Körper zu Salpetersäure. Diese Verbrennung des Stickstoffs zu Salpetersäure findet aber nur in der unmittelbarsten Nähe des Funkens statt, deshalb bedarf es sehr vieler elektrischer Funken, um eine nur nachweisbare Spur von Salpetersäure zu erzeugen (Cavendish). Zur Anstellung des Versuchs kann man sich

---

[1]) Compt. rend. T. XLVI, p. 1123 et 1175; Chem. Centralbl. 1858, S. 646. — [2]) Compt. rend. T. XXXI, p. 898; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVIII, S. 251; Bd. LXXXII, S. 368; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1850, S. 582, 1851 S. 322, 1854 S. 313; London. R. Soc. Proceed. T. VII, p. 94; siehe auch Jaffé im Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIX, S. 238, 512; Jahresber. v. Liebig u. Kopp. 1853, S. 333. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIV, S. 177.

entweder des Eudiometers mit eingeschmolzenen Platindrähten bedienen, oder aber man kann die Gase und etwas Kalilösung in eine gekrümmte Glasröhre einführen, die mit Quecksilber gefüllt und mit ihren beiden offnen Enden in zwei Quecksilber enthaltende Gefässe getaucht ist, das eine Gefäss mit dem Conductor einer Elektrisirmaschine und das andere mit dem Boden in leitende Verbindung bringen, und durch fortgesetztes Drehen der elektrischen Scheibe die Bildung von Salpetersäure (welche sich sofort mit dem Kali verbindet) veranlassen. Das oben erwähnte Vorkommen von Salpetersäure im Gewitterregen ist auf diese Weise durch die elektrische Wirkung des Blitzes erklärt. Ferner wird, nach H. Davy, Salpetersäure gebildet, wenn Platindraht durch den galvanischen Strom in einem Gemenge von Sauerstoff, Stickgas und Wasserdampf bis zum Schmelzen erhitzt wird. Verbrennt man ein Gemenge von 1 Maass Stickgas und 14 Maass Wasserstoffgas in hinreichend Sauerstoff, so erzeugt sich, nach Berzelius, etwas Salpetersäure. Aus diesem Grunde besitzt auch das durch Verbrennen von Wasserstoffgas in atmosphärischer Luft gebildete Wasser meistens eine saure Reaction, indem da, wo der verbrennende Wasserstoff mit dem Stickstoff der Luft in unmittelbarer Berührung ist, gleichzeitig die Oxydation desselben zu Salpetersäure stattfindet.

In neuerer Zeit hat Schönbein nachgewiesen, dass das Ozon bei Gegenwart kräftiger Salzbasen den Stickstoff der Luft zu Salpetersäure oxydirt, welche Beobachtung Luca[1]) durch zwei Untersuchungen vollkommen bestätigt. Er erhielt nämlich durch Ueberleiten von 7000 bis 8000 Liter mittelst Phosphor ozonisirter Luft über Kalium und Kali so viel Salpeter, dass er aus der wässerigen Lösung auskrystallisirte. Später[2]) beobachtete er, dass die Kalilösung nur dann Salpetersäure enthielt, wenn die atmosphärische Luft aus der Umgebung einer reichen Vegetation herrührte und selbst dann, wenn zuvor der Luft jede Spur von Ammoniak entzogen war, dessen Abwesenheit er noch später sogar für das Vorhandensein der Salpetersäure für nöthig fand. Luca schliesst daraus, dass der durch die Einwirkung des Sonnenlichts von den Pflanzen ausgehauchte Sauerstoff ozonisirt sei.

Auch durch höhere Oxydation der niederen Oxydationsstufen des Stickstoffs bildet sich Salpetersäure. So entsteht z. B. bei der Verpuffung von gleichen Volumen Wasserstoff und Stickoxydul nur Wasser und Stickgas, findet sich aber weniger Wasserstoff vor, so bildet sich etwas Salpetersäure (Priestley, H. Davy). Ebenso bildet sie sich, wenn Stickoxyd bei Gegenwart von Wasser fortgesetzt elektrisirt wird, oder wenn man ein Gemenge des Gases mit Wasserdampf durch eine glühende Röhre, die Platindraht enthält, leitet (Gay-Lussac, Priestley). Ferner entsteht Salpetersäure bei der Zersetzung der salpetrigen Säure oder Untersalpetersäure (s. d. A.) durch Wasser.

Leichter als der freie Stickstoff wird der Stickstoff mancher Stickstoffverbindungen, namentlich der Verbindung mit Wasserstoff, durch Sauerstoff zu Salpetersäure oxydirt. So erzeugt z. B., nach Fourcroy, Ammoniakgas mit einem Ueberschuss von Sauerstoff durch eine glühende Röhre geleitet unter Verpuffung Salpetersäure; hierbei ist jedoch zu bemerken, dass die Salpetersäure in höherer Temperatur nicht bestehen kann, sondern dass sie stets in die niederen Oxydationsstufen

---

[1]) Annal. de chem. et de phys. [3.] T. XLVI, p. 360. — [2]) Compt. rend. T. XLIII, p. 865.

Untersalpetersäure oder Stickoxyd zerfällt, welche sich jedoch, wenn sie Sauerstoff und Wasser vorfinden, bei niederer Temperatur wieder in Salpetersäure umwandeln. Leitet man z. B. Ammoniakgas durch eine bis zu 300° C. erhitzte, Platinschwamm enthaltende Porcellan- oder Glasröhre, so entsteht durch Oxydation des Stickstoffs im Ammoniak eine geringe Menge von Salpetersäure und Untersalpetersäure, und wenn man stärker erhitzt, so bildet sich nur letztere. War ein Ueberschuss von Ammoniak vorhanden, so findet sich unter den Producten salpetersaures Ammoniak vor. Dieses Salz bildet sich bei gewöhnlicher Temperatur, wenn Ammoniak mit ozonreicher Luft zusammenkommt (Houzean).

Die Umwandlung des Ammoniaks in Salpetersäure wird in vielen Fällen durch die Gegenwart einer starken Base — durch das prädisponirende Vereinigungsstreben — veranlasst. Giebt man z. B. Kalkmilch in eine Ammoniak und Luft haltende Flasche, verschliesst und stellt dieselbe unter öfterem Umschütteln mehrere Wochen lang während des Sommers hin, so entsteht salpetersaurer Kalk (Collard de Martigny). Ebenso bildet sich, nach den Beobachtungen von Dumas, eine nicht unbedeutende Menge von salpetersaurem Kali, wenn man eine mit Ammoniak geschwängerte Luft bei 100° C. auf Kreide leitet, die mit Kalilauge befeuchtet ist.

Ebenso erfolgt die Oxydation des Ammoniaks, wenn man dasselbe mit Körpern zusammenbringt, die in höherer Temperatur ihren Sauerstoff leicht abgeben. So bildet sich z. B. salpetersaures Ammoniak, wenn man durch eine glühende Porcellanröhre, die mit Braunstein gefüllt ist, Ammoniakgas streichen lässt oder wenn das Ammoniak durch eine mit glühendem Eisenoxyd gefüllte Röhre geleitet wird. Auch entsteht dieselbe, wenn man zweifach-chromsaures Kali mit concentrirter Schwefelsäure und schwefelsaurem Ammoniak destillirt, oder wenn man chlorsaures Kali mit schwefelsaurem Ammoniak erhitzt etc. (Kuhlmann). Wie schon früher erwähnt, bildet die Zersetzung stickstoffhaltiger organischer Substanzen (Blut, Harn, Pflanzen etc.) eine vorzügliche Quelle der Entstehung salpetersaurer Salze. Bei Gegenwart von starken Basen (Kali, Kalk, Ammoniak) bestimmt nämlich die prädisponirende Verwandtschaft dieser Basen zur Salpetersäure den Stickstoff, der bei der Fäulniss dieser organischen Substanzen frei wird im *status nascens* sich auf Kosten des Sauerstoffs der Luft zu Salpetersäure zu vereinigen. Der Umstand, dass in der rohen Salpeterlauge sich stets Ammoniak theils in Verbindung mit Kohlensäure, theils an fixere Säuren gebunden findet, in Verbindung mit der früher angegebenen Beobachtung von Collard de Martigny, brachte Kuhlmann zu der Ansicht, dass bei der Salpetersäurebildung, wenn nur kohlensaurer Kalk oder kohlensaure Magnesia, nicht aber kohlensaures Kali vorhanden ist, sich aus dem Stickstoff der verwesenden organischen Materie zunächst Ammoniak bilde, dass dieses mit dem Sauerstoff der Luft salpetersaures Ammoniak erzeuge und aus diesem erst durch Doppelzersetzung kohlensaures Ammoniak und salpetersaurer Kalk oder Magnesia entstehe, so dass also das Ammoniak zugleich die Salpetersäure erzeugt und sie auch an fixere Basen überträgt. Gewisse poröse Körper, wie Kreide etc., die viel Wasser enthalten, scheinen auch wesentlich zur Bildung von salpetersauren Verbindungen aus dem Sauerstoff und Stickstoff der Luft beizutragen, so dass Longchamp die Behauptung aufstellte, dass die stickstoffhaltigen organischen Ver-

bindungen nichts zur Salpeterbildung beitrügen, welche Behauptung durch die Erfahrung von Gaultier de Claubry, dass Kreidegebirge, die nur wenig organische Materie enthalten, sehr viel salpetersaure Salze erzeugen, eine Stütze findet. Cloëz[1]) hat bestätigt, dass verschiedene poröse Körper, als Kreide, Mergel, ein Gemenge von Kaolin mit Kalk, namentlich aber Ziegelsteine und Bimsstein, wenn solche mit einer Lösung von kohlensaurem Kali befeuchtet sind, nach sechs Monate langem Ueberleiten von vollständig ammoniakfreier Luft deutliche Mengen Salpetersäure enthalten. Wahrscheinlich ist es, dass beide Ursachen: die Zersetzung der stickstoffhaltenden organischen Materien und die Oxydation des Stickstoffs und Ammoniaks, sowie die bei elektrischen Vorgängen in der Atmosphäre gebildete Salpetersäure, zur Salpeterbildung beitragen, dass jedoch die Zersetzung der organischen Materien die Hauptquelle bildet.

Durch alle bisher angeführten Oxydationen und Zersetzungen wird niemals wasserfreie Salpetersäure erzeugt, sondern immer nur ein Hydrat derselben oder ein salpetersaures Salz.

Salpetersäureanhydrid, Wasserfreie Salpetersäure, $NO_5 = N_2O_{10}$ oder $\left.\begin{matrix}NO_4\\NO_4\end{matrix}\right\}O_2$. Die wasserfreie Salpetersäure ist erst vor wenigen Jahren entdeckt worden, früher war man immer der Meinung, dass sie nicht für sich, sondern nur als Hydrat oder in Verbindung mit Basen bestehen könne. Erst im Jahre 1849 gelang es Deville, die wasserfreie Säure darzustellen. Er erhielt dieselbe, indem er vollkommen trockenes Chlorgas auf salpetersaures Silberoxyd einwirken liess. Das Chlorgas wurde langsam aus einem Glasballon durch Schwefelsäure ausgetrieben, erst durch eine Chlorcalciumröhre und dann über Schwefelsäure geleitet, und so vollkommen getrocknet, liess man es in eine U-förmige Röhre eintreten, welche eine grössere Menge (400 bis 500 Grm.) wohlgetrocknetes salpetersaures Silberoxyd enthielt, das constant auf der Temperatur von 58⁰ bis 60⁰ C. erhalten wurde. Die Zersetzungsproducte wurden in eine U-förmige, unten bis auf — 20⁰ bis 21⁰ C. erkältete Röhre geleitet.

Die Theile des Apparates, welche der Einwirkung der Salpetersäure ausgesetzt sind, dürfen nicht durch Kautschukröhren verbunden sein, sondern müssen vor der Lampe durch Löthen des Glases zusammengefügt werden.

Bei dem Processe selbst wird das salpetersaure Silberoxyd durch das Chlor in Chlorsilber, Salpetersäure und Sauerstoff zerlegt (Cl und $AgO.NO_5$ geben $AgCl + NO_5$ und O), ein Theil der wasserfreien Salpetersäure zerlegt sich jedoch in Untersalpetersäure und Sauerstoff. Die unzersetzte wasserfreie Salpetersäure krystallisirt in dem abgekühlten Theile der U-förmigen Röhre, während ein die Hälfte vom Volumen des Chlors betragendes Volumen Sauerstoff entweicht und aufgefangen werden kann.

Die so erhaltene wasserfreie Salpetersäure bildet farblose, stark glänzende, durchsichtige Krystalle (rhombische Prismen mit Winkeln von etwa 60⁰ und 120⁰, nebst den daraus sich ableitenden sechsseitigen Säulen), schmilzt bei ungefähr 29⁰ bis 30⁰ C. und kocht bei 45⁰ bis 50⁰ C. (wobei zugleich theilweise Zersetzung eintritt). Mit Wasser zusammengebracht, erhitzen sich die Krystalle stark und lösen sich ohne Färbung oder Gasentwickelung zu wässeriger Salpetersäure auf.

[1]) Compt. rend. T. XLI, p. 935.

Die geschmolzenen Krystalle können durch Erkalten in einem Frostgemische wieder erhalten werden. Dumas beobachtete, dass die in einer Glasröhre eingeschlossenen Krystalle selbst bei gewöhnlicher Temperatur mit der Zeit schmelzen, und als er versuchte, die zerflossene Masse durch Eintauchen in eine Kältemischung wieder zum Krystallisiren zu bringen, wurde die Röhre unter Explosion zerschmettert.

Salpetersäurehydrate. Da die gewöhnliche Salpetersäure, das Scheidewasser des Handels, den Ausgangspunkt zur Darstellung des Einfach-Hydrates $HO.NO_5$ bildet, so wird es am angemessensten erscheinen, zunächst von der Darstellung der gewöhnlichen Salpetersäure zu reden.

Die Salze der Salpetersäure, deren man sich jetzt ausschliesslich zur Darstellung der Säure selbst bedient, sind das Kali- und Natronsalz. Aus dem salpetersauren Kali (dem gewöhnlichen Salpeter) oder dem salpetersauren Natron (dem sogenannten Chilisalpeter) wird die Säure einfach dadurch abgeschieden, dass man dieselben mit einer andern stärkeren Säure zusammenbringt, d. h. mit einer Säure, welche, da sie grössere Verwandtschaft zu den betreffenden Basen hat, die Salpetersäure austreibt und an ihre Stelle mit der Base zu einem neuen Salz zusammentritt. Da jedoch, wie schon früher erwähnt, die wasserfreie Salpetersäure beim Erwärmen sogleich in Untersalpetersäure und Sauerstoffgas zerfällt, so ist es durchaus nothwendig, dass die Salpetersäure bei ihrer Freiwerdung wenigstens Wasser genug vorfindet, um das Hydrat $HO.NO_5$ zu bilden; da jedoch auch dieses Hydrat bei höherer Temperatur in Untersalpetersäure und Sauerstoffgas zerfällt, so ist es ferner unerlässlich nothwendig, dass die Zersetzung des Kali- oder Natronsalzes bei einer Temperatur erfolge, bei welcher die erwähnte Zersetzung des Salpetersäurehydrates noch nicht stattfindet.

In früheren Zeiten bediente man sich zur Zerlegung von Salpeter des calcinirten Eisenvitriols oder des Thons. Wenn man Salpeter mit calcinirtem Eisenvitriol (ein Gemenge aus schwefelsaurem Eisenoxydul und schwefelsaurem Eisenoxyd) erhitzt, so giebt die Salpetersäure Sauerstoff an das Eisenoxydul ab und erzeugt Eisenoxyd, dieses bildet mit der Salpetersäure zunächst salpetersaures Eisenoxyd, während die Schwefelsäure des Eisenvitriols sich mit dem Kali zu schwefelsaurem Kali vereinigt. Wird nun das salpetersaure Eisenoxyd weiter erhitzt, so giebt es seine Salpetersäure, jedoch grösstentheils in Untersalpetersäure und Sauerstoff zerlegt, ab. Wenn nun diese Producte, Untersalpetersäure und Sauerstoff, in die wasserenthaltenden vorliegenden Flaschen gelangen, so oxydirt sich die Untersalpetersäure zum Theil wieder zu Salpetersäure. Der Rückstand in der Retorte besteht aus schwefelsaurem Kali und Eisenoxyd.

Der Thon (freie Kieselsäure mit kieselsaurer Thonerde) zerlegt den Salpeter ebenfalls erst bei Glühhitze, so dass auch bei dieser Darstellungsweise die Salpetersäure zunächst zerlegt und dann wieder aus der entstandenen Untersalpetersäure gebildet wird.

Jetzt bedient man sich zur Zerlegung des Salpeters oder Chilisalpeters allgemein der englischen Schwefelsäure.

Wir wollen zunächst die Darstellung der Salpetersäure aus dem salpetersauren Kali (Salpeter) ins Auge fassen und die aus salpetersaurem Natron hieran anreihen.

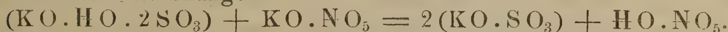
Um 1 Aeq. Salpeter $KO.NO_5$ in $KO.SO_3$ umzuwandeln, scheint zunächst nur 1 Aeq. Schwefelsäurehydrat nöthig zu sein. Wenn man nun, wie es früher geschah, 1 Aeq. (101 Grm.) Salpeter mit 1 Aeq. (49 Grm.) Schwefelsäurehydrat, also 100 Thle. Salpeter mit ungefähr 50 Thln. gewöhnlicher Schwefelsäure destillirt, so geht allerdings Salpetersäure über, allein dieselbe ist stark durch Untersalpetersäure gefärbt. Bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf den Salpeter wird nämlich, da die Schwefelsäure grosse Neigung hat, mit dem Kali ein saures Salz, $KaO.SO_3 + HO.SO_3$, zu bilden, zunächst nur die Hälfte der Salpetersäure des Salpeters frei, während die andere Hälfte Salpeter unverändert neben dem gebildeten sauren schwefelsauren Kali fortbesteht; erst bei viel höherer Temperatur wirkt die Schwefelsäure des sauren schwefelsauren Kalis zersetzend auf die noch übrige Hälfte des Salpeters ein, es wird jetzt neutrales schwefelsaures Kali gebildet und das andere halbe Aequivalent Salpetersäure ebenfalls als Hydrat abgeschieden. Die Zersetzung lässt sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen.

Erste Einwirkung:



$$2(KO.NO_5) + 2(HO.SO_3) = (KO.HO.2SO_3) + KO.NO_5 + HO.NO_5;$$

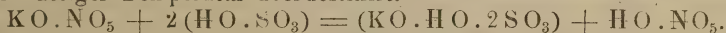
zweite Einwirkung:



$$(KO.HO.2SO_3) + KO.NO_5 = 2(KO.SO_3) + HO.NO_5.$$

Da nun aber die zweite Einwirkung, die Zersetzung des Salpeters durch das saure schwefelsaure Kali, erst bei verhältnissmässig sehr hoher Temperatur eintritt, so wird die gebildete zweite Hälfte Salpetersäurehydrat sofort in Untersalpetersäure und Sauerstoffgas zerlegt, und es füllen sich also Retorte und Vorlage mit den rothen Dämpfen der Untersalpetersäure, die nun theilweise von dem in der ersten Periode übergegangenen Hydrate verschluckt werden und demselben eine intensive Färbung ertheilen, wenn man die Vorlage nicht gewechselt hat.

Da also bei dieser Darstellungsweise ein beträchtlicher Theil der Salpetersäure verloren geht, so wendet man jetzt gewöhnlich auf 1 Aeq. Salpeter 2 Aeq. Schwefelsäurehydrat an. Es wird dann sogleich alles Kali des Salpeters von der Schwefelsäure zu saurem schwefelsauren Kali gebunden und alle Salpetersäure wird frei, die dann als Hydrat bei mässiger Temperatur überdestillirt.



$$KO.NO_5 + 2(HO.SO_3) = (KO.HO.2SO_3) + HO.NO_5.$$

Da nun 1 Aeq. Salpeter (101 Thle.) 1 Aeq. Salpetersäure (54 Thle.) enthält, und dieses noch 1 Aeq. Wasser aufnimmt, so würde man der Rechnung nach von 100 Thln. Salpeter 62,25 Thle. Säure $HO.NO_5$ erhalten. Dem ist jedoch nicht so. Selbst wenn man vollkommen trockenen Salpeter und eine Schwefelsäure, welche genau den Wassergehalt des Hydrats $HO.SO_3$ besitzt, anwendet, so erhält man eine grössere als die berechnete Menge Salpetersäure, welche jedoch etwas mehr Wasser, als dem Hydrate $HO.NO_5$ entspricht, enthält. Nach Hess erklärt sich dies dadurch, dass nur im Anfange das Hydrat $HO.NO_5$ übergeht und dass sich später zweifach gewässerte Salpetersäure, $2HO.NO_5$, bildet, indem das saure schwefelsaure Kali beim stärkern Erhitzen einen Theil seines Wassergehaltes an die Salpetersäure abgiebt. Man erhält daher aus 100 Thln. Salpeter statt 62,25 Thle. des Hydrates $HO.NO_5$ ungefähr 65 Thle. einer etwas schwächeren Säure.

Wendet man die gewöhnliche englische Schwefelsäure des Handels

an, die einen etwas grösseren Wassergehalt als das Hydrat $HO . SO_3$ besitzt, so erhält man immer eine etwas verdünntere Salpetersäure.

Die Materialien, gleiche Gewichtstheile reinen ausgetrockneten Salpeter und englische Schwefelsäure, werden in eine geräumige Retorte eingetragen, welche davon nur bis zur Hälfte angefüllt werden darf, da sonst ein Uebersteigen der Masse stattfinden könnte. Enthält die Retorte einen Tubulus, so wird die Schwefelsäure durch denselben eingegossen; ist sie dagegen nicht tubulirt, so muss man erst ein geräumiges Glasrohr in die Retorte einsenken und dann durch dieses mittelst eines Trichters die Schwefelsäure dem Salpeter zufügen; nach dem Einfüllen muss der Retortenhals sorgfältig von dem vielleicht hängen gebliebenen Salpeter gereinigt werden, und ebenso muss eine Benetzung des Retortenhalses durch Schwefelsäure beim Herausziehen der vorhin erwähnten Glasröhre sorgfältig vermieden werden. Nachdem die Retorte beschickt ist, bringt man sie in eine Sandcapelle oder über ein schwaches Kohlenfeuer. Die Vorlage muss geräumig sein, und lässt man den Retortenhals am besten bis in den Bauch der Vorlage, welche nicht durch Kitt mit der Retorte verbunden werden darf, reichen. Die Vorlage muss beständig von kaltem Wasser umgeben sein, am besten hüllt man sie in Fliesspapier oder bedeckt sie mit einem Netz, auf welches beständig ein schwacher Strahl kalten Wassers fliesst. Bei der Flüchtigkeit der Salpetersäure ist es noch rathsamer zwischen Retorte und Vorlage einen Liebig'schen Kühlapparat einzuschalten, wodurch ausserdem noch der Vortheil erreicht wird, die Vorlage leichter wechseln zu können. Man beginnt nun die Retorte anfangs gelinde dann stärker zu erhitzen. Der Inhalt wird während der Destillation breiartig und nur im Anfange hat man ein Uebersteigen zu befürchten. Der gereinigte Salpeter enthält immer noch einige Chlorverbindungen, wodurch im Anfange des Processes das Auftreten eines gelbrothen Gemenges aus Untersalpetersäure und Chlorgas veranlasst wird. Da jedoch alles Chlor im Anfange weggeht, so wird man gut thun, die Vorlage zu wechseln, sobald die übergehende Säure eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd nicht mehr trübt. Man erhält dann eine chlorfreie Säure, die bis $^1/_2$ oder $^2/_3$ des Ganzen beträgt. Die Temperatur erhält sich während der Destillation ziemlich constant auf 130^0 C. und nur zuletzt steigt sie an den Wänden der Retorte etwas höher; in Folge dessen wird etwas Salpetersäure zersetzt und Retorte und Vorlage werden wie zu Anfang der Destillation von den rothen Dämpfen der Untersalpetersäure erfüllt. Der Process kann dann als beendigt angesehen werden. Steigert man gegen das Ende der Operation hin die Temperatur, um das doppelt-schwefelsaure Kali zum Fluss zu bringen, so erhält man eine etwas höhere Ausbeute an Säure; man darf aber dann das in der Retorte befindliche fliessende Salz nicht darin erkalten lassen, indem es beim Erkalten und Krystallisiren dieselbe unfehlbar sprengen würde, sondern man giesst dasselbe durch den Retortenhals auf eine Steinplatte oder auf ein Metallblech aus.

In der neueren Zeit bedient man sich behufs der Salpetersäurebereitung mit grossem Vortheil des salpetersauren Natrons (vergl. dieses), welches bei gleichem Gewicht mehr Salpetersäure enthält, und überdies bedeutend wohlfeiler ist als Kalisalpeter. Zur leichten Zersetzung von salpetersaurem Natron erfordert 1 Aeq. desselben 1,5 bis 2 Aeq. Schwefelsäurehydrat, es muss aber zugleich etwas Wasser zugesetzt

werden, weil sonst ein Schäumen und Uebersteigen der Salzmasse kaum zu vermeiden ist. Man wendet vortheilhaft auf 100 Thle. gereinigten Chilisalpeter 87,5 Thle. englische Schwefelsäure und 21 Thle. Wasser an, was den Aequivalentenverhältnissen $2 (NaO . NO_5) + 3 (HO . SO_3) + 4 HO$ entspricht. Die Destillation geht leicht von statten, und man erhält Salpetersäure von 1,42 bis 1,45 specif. Gewicht. Das im Natronsalpeter enthaltene Chlornatrium kann zuerst durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt werden, um sogleich reine Salpetersäure zu erhalten.

Der Rückstand in der Retorte besteht, wenn man Natronsalpeter anwendet, aus saurem schwefelsaurem Natron, welches aus kochendem Wasser krystallisirt hauptsächlich Glaubersalz liefert.

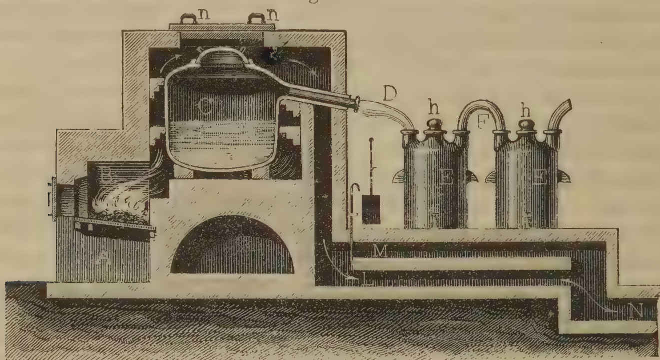
Die Darstellung der rohen Salpetersäure des Handels geschieht in den chemischen Fabriken seltener durch Destillation aus Glasretorten, meistens aus gusseisernen Cylindern. Hierbei wendet man jedoch in der Regel auf 100 Thle. Kali- oder Natron-Salpeter 60 bis 62,5 Thle. concentrirte Schwefelsäure, oder 80 Thle. von 1,66 specif. Gewicht an. Auch ist es vortheilhaft für die Erzeugung von verdünnter Salpetersäure die verdünnte Schwefelsäure wie sie die Bleikammern oder die Concentration mittelst Bleipfannen liefert, zu benutzen. Noch vielfach werden die Retorten in Sandcapellen, die in einem sogenannten Galeerenofen eingelassen sind, eingebracht. In einem solchen Ofen liegen zwei Reihen und werden diese durch dieselbe Feuerung geheizt. In neuerer Zeit giebt man wohl auch jeder Capelle eine besondere Feuerung. Die Vorlagen sind sehr geräumig und werden, da anfangs eine sehr unreine Salpetersäure übergeht, gewechselt, sobald sich die rothen Dämpfe vermindern. In dieser zweiten Vorlage schlägt man zuweilen bis zu 40 Proc. des Gewichtes vom Salpeter Wasser vor, wobei man eine Salpetersäure von ungefähr 1,33 bis 1,4 specif. Gewicht erhält, welche die gewöhnliche Salpetersäure, oder das doppelte Scheidewasser des Handels, darstellt. Die Destillation ist als vollendet anzusehen, sobald wieder rothe Dämpfe auftreten, d. h. sobald die Temperatur so hoch geworden ist, dass die zuletzt übergehenden Antheile Salpetersäure sich in Untersalpetersäure und Sauerstoff zersetzen.

Die Cylinder, die man jetzt häufig zur Darstellung der Salpetersäure in den Fabriken anwendet, sind von Gusseisen und zu beiden Enden offen. Beide Enden können durch gutschliessende gusseiserne Scheiben, die mit Thon wohl zu verkitten sind, verschlossen werden. Die hintere Scheibe enthält eine mit einem Stöpsel zu verschliessende Oeffnung, durch welche man mittelst eines bleiernen Trichterrohres die Schwefelsäure eingiesst. Die vordere Scheibe ist mit einem Ansatz, der das Rohr zum Ableiten der Salpetersäure aufnimmt, versehen. Als Vorlage benutzt man eine Reihe von grossen dreihalsigen Flaschen aus Steingut, die man in Gefässe mit Wasser stellt, um sie kalt zu erhalten. Die Cylinder ruhen mit ihren beiden Enden auf dem Mauerwerk auf und liegen immer zwei über derselben Feuerung und gewöhnlich drei solcher Paare in einem Ofen. Man beschickt die Cylinder zunächst mit dem Salpeter (Kali- oder Natronsalz), den man durch die hintere Scheibe einträgt, kittet diese dann durch Thonbrei fest auf, giebt durch die oben erwähnte Oeffnung mittelst eines Bleitrichters die entsprechende Menge englischer Schwefelsäure (verdünnte Schwefelsäure greift die eisernen Destillationsgefässe zu stark an), schliesst diese Oeff-

nung durch den darauf passenden Stöpsel, den man auch noch mit Thonbrei verschmieren muss, und fängt nun langsam zu heizen an. Man setzt die Operation so lange fort, bis nichts mehr übergeht, was man leicht an der Farbe der übergehenden Dämpfe in den gläsernen Gasleitungsröhren erkennt. Die ersten Flaschen enthalten die stärkste, aber auch die unreinste, die letzten eine schwächere, aber auch viel reinere Säure. Diese schwächere Säure wird bei einer folgenden Destillation in die den Cylindern zunächst stehenden Flaschen vorgeschlagen, während man zur vollständigen Verdichtung der Dämpfe in die letzten Vorlagen reines Wasser aufgiebt.

Auch den durch Fig. 10 veranschaulichten Apparat von Gusseisen wendet man jetzt vielfach zur Darstellung der Säure an.

Fig. 10.



Ein gusseiserner Kessel *C* ist in einen gut ziehenden Ofen dergestalt eingemauert, dass derselbe in seiner ganzen Ausdehnung von der Flamme bestrichen wird. Dieser Kessel besitzt zwei Oeffnungen: eine mit einem Deckel wohl verschliessbare obere und eine seitliche, in welche ein Seitenrohr von Gusseisen luftdicht einmündet. In dieses gusseiserne Rohr ist ein zweites von Steingut mit Thon dergestalt eingekittet, dass das eiserne nirgends von den Salpetersäuredämpfen getroffen werden kann. Die Steingutröhre ist etwas länger als die eiserne und ist durch einen gebogenen gläsernen Vorstoss *D* mit der ersten Vorlage verbunden.

Die ziemlich geräumigen Vorlagen *EE* sind auch von Steingut, besitzen die Form von Woulff'schen Flaschen und sind ausserdem unten noch mit einem Hahn von Steingut zum Ablassen der Säure und an der Seite mit Handhaben versehen. Die mittlere Oeffnung *h* wird zum Einfüllen des vorzuschlagenden Wassers benutzt, die beiden übrigen zur Verbindung der Vorlagen unter sich und mit dem Destillationsapparat. Im Ganzen werden die Säuredämpfe gewöhnlich in zehn bis zwölf solcher Flaschen verdichtet.

Nachdem der Kessel auf die eben beschriebene Weise mit einem System von Vorlagen verbunden ist, giebt man den Salpeter und gleichzeitig die entsprechende Menge Schwefelsäure durch die obere Oeffnung ein, verschliesst sofort mit dem Deckel und lutirt denselben fest auf. Die Flamme schlägt rings um den ganzen Kessel theils zur Beschleunigung der Operation, theils zur besseren Beschützung des Eisens vor den Salpetersäuredämpfen.

Die Verbrennungsproducte ziehen abwärts und können durch zwei

Canäle je nach der Stellung des Schiebers in ein verticales Kamin geleitet werden. Im Anfange der Operation lässt man die Verbrennungsproducte durch den ersten Canal gehen, über welchem unmittelbar die Vorlagen stehen, welche also durch dieses Vorwärmen vor Zerspringen durch die heissen Säuredämpfe geschützt werden. Im weiteren Verlauf wird der Rauch durch eine andere Schieberstellung von diesem Canal abgeschlossen und streicht dann durch den zweiten in den verticalen Rauchfang.

Sobald die Destillation vollendet ist, was man an dem Wiederauftreten von rothen Dämpfen in dem gläsernen Vorstoss erkennen kann, wird der Deckel des Kessels abgenommen und die darin befindliche noch weiche Masse mit Hülfe einer eisernen Stange in vier Theile getheilt. Beim Erkalten zieht sich jeder Theil stark zusammen und kann mittelst eiserner Haken leicht herausgeschafft werden. Die in den letzten Vorlagen erhaltene schwache Säure wird bei einer folgenden Destillation statt reinen Wassers in die ersten Vorlagen vorgeschlagen.

Die so gewonnene rohe Salpetersäure des Handels ist nun auf mannigfache Weise verunreinigt. Sie enthält, namentlich ausser der Untersalpetersäure, oft beträchtliche Mengen Chlor, das von den Chlorverbindungen des gewöhnlichen Salpeters herrührt; ausserdem kann durch Verunreinigung des Retortenhalses, durch Ueberspritzen der Masse oder durch zu hohe Temperatur etwas Schwefelsäure, auch Kali- oder Natronsalz, Eisenoxyd etc., in die Salpetersäure gelangt sein. Wenn man sich des Chilisalpeters bedient, so findet sich gewöhnlich in der aus demselben gewonnenen Säure ausserdem Jod oder Jodsäure, da der Chilisalpeter meistens Jod enthält. Für viele technische Zwecke kann die unreine Säure sogleich verwandt werden, für einzelne hingegen bedarf dieselbe noch einer weiteren Reinigung. Von der Mehrzahl der angeführten Beimengungen kann die nicht zu verdünnte Salpetersäure durch abermalige vorsichtige und fractionirte Destillation befreit werden, indem Chlor und Untersalpetersäure fast vollständig mit den ersten Antheilen Salpetersäure überdestilliren, während Schwefelsäure, schwefelsaure und salpetersaure Salze im Rückstand bleiben. Fängt man daher das Destillat in den verschiedenen Perioden getrennt auf, so ist das der mittleren fast vollkommen rein. Vollständiger erreicht man, in Hinsicht auf die Salzsäure und Schwefelsäure, die Reinigung, wenn man vor der Rectification eine kleine Menge salpetersaures Bleioxyd zusetzt, wodurch genannte Säuren als Chlorblei und schwefelsaures Bleioxyd zurückgehalten werden. Absolut chlorfrei erhält man die Salpetersäure aber nur durch Fällung derselben mit salpetersaurem Silberoxyd, Abscheiden[1]) des ausgefällten Chlorsilbers und nochmalige Destillation. (Die Reinigung von Untersalpetersäure S. 144.)

Ausser dieser durch salpetersaures Silberoxyd zu ermittelnden Verunreinigung mit Chlor erkennt man einen geringen Schwefelsäuregehalt in der verdünnten Säure mittelst einiger Tropfen von salpetersaurem Baryt, durch welchen bekanntlich eine Fällung von ganz unlöslichem schwefelsauren Baryt entsteht. Ist Eisen in der Salpetersäure enthalten, so giebt sie, mit Wasser verdünnt, mit Cyaneisenkalium einen blauen Niederschlag oder mit Schwefelcyankalium eine blutrothe

[1]) Es ist nothwendig die Salpetersäure von dem Chlorsilber abzugiessen und für sich zu rectificiren, weil sonst beim Kochen ein kleiner Theil des Chlorsilbers durch die siedende Salpetersäure zersetzt, und das Destillat daher wieder chlorhaltig wird.

Färbung. Einen etwaigen Jod- oder Jodsäuregehalt findet man, nach Pettenkofer [1]), am besten so, dass man zur fraglichen Säure behufs der Reduction der Jodsäure einige Tropfen Schwefelwasserstoffwasser oder eine Spur unterschwefligsaures Natron, und hierauf sofort Stärkkleister zufügt, welcher bei Anwesenheit dieses Elementes die Säure dunkel violett färbt. Nach Stein [2]) bringt man in die auf Jod zu prüfende Säure eine Stange Zinn, bis rothe Dämpfe sich zu entwickeln anfangen; man entfernt die Zinnstange und schüttelt die Säure mit Schwefelkohlenstoff, der sich durch Aufnahme von Jod roth, oder bei sehr wenig Jod wenigstens dunkelgelb färbt.

Aus der aus reinem Salpeter dargestellten Säure kann nun das Hydrat $HO . NO_5$ erhalten werden. Es ist schon früher bemerkt worden, dass man selbst bei Anwendung von vollkommen trockenem Salpeter und reinem Schwefelsäurehydrat, $HO . SO_3$, nicht unmittelbar das entsprechende Salpetersäurehydrat, $HO . NO_5$, erhalte, sondern stets eine, etwas mehr Wasser enthaltende Säure (s. S. 135.) Aus dieser Säure ist es nun leicht das reine Hydrat darzustellen. Zu diesem Zwecke hat man die Salpetersäure mit einem Körper zu destilliren, der, vermöge seiner grösseren Affinität alles Wasser, was die Salpetersäure mehr als ein Aequivalent enthält, zurückhält. Am geeignetsten hierzu ist das Schwefelsäurehydrat. Destillirt man daher ein solches Gemenge von concentrirter Salpetersäure und concentrirtem Schwefelsäurehydrat, so geht Einfach-Salpetersäurehydrat, $HO . NO_5$, über. Durch Destillation eines Gemenges aus 1 Thl. sehr concentrirter Salpetersäure und 5 Thln. concentrirter Schwefelsäure bei einer Temperatur von 150° C. erhielt Pelouze 88 Proc. einer Säure, welche ohne concentrirter zu werden nochmals mit Schwefelsäure destillirt werden konnte, also das reine Hydrat $HO . NO_5$ darstellte. Millon wandte zur Darstellung desselben gleiche Volume concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure an. Smith stellte fast reines Hydrat dar, indem er starke rauchende Salpetersäure, nachdem sie durch Hindurchleiten von trockener Luft entfärbt war, destillirte, das bei 88° bis 93° C. Uebergehende nach der Entfärbung nochmals destillirte und endlich diese Säure abermals der Destillation unterwarf; das Destillat hatte ein specif. Gewicht von 1,517, und enthielt 99 Proc. $HO . NO_5$.

Das Salpetersäurehydrat, $HO . NO_5$, ist eine farblose, wasserhelle Flüssigkeit von höchst sauren ätzenden Eigenschaften, ihr specif. Gewicht nach Mitscherlich und Kirwan = 1,554, nach Millon 1,552 bei 20° C., nach H, Davy 1,55; nach Pelouze 1,52. Der Siedepunkt desselben liegt bei 80° C., er steigt jedoch nach Millon, wenn die Säure etwas mehr als 1 Aeq. Wasser enthält, allmälig bis auf 123° C., und bei dieser Temperatur geht eine Säure von 1,484 specif. Gewicht über, welche 2 Aeq. Wasser enthält.

Das Salpetersäurehydrat raucht an der Luft, indem sein Dampf mit dem Wasserdampf der Luft ein wasserreicheres Hydrat bildet, was, da es weniger flüchtig ist, sich in kleinen Bläschen als Nebel ausscheidet, es gefriert erst bei — 40° C.; wird es aber mit der Hälfte seines Volumens Wasser verdünnt, so wird es schon bei — 17° C. starr; mehr Wasser macht den Gefrierpunkt wieder unter — 40° C. sinken.

---

[1]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CXLVII, S. 47. — [2]) Polytechn. Centralbl. 1858, S. 146; Chem. Centralbl. 1858, S. 577.

Das Monohydrat wird sehr leicht zersetzt. Schon im gewöhnlichen Sonnenlicht wird es unter Entwickelung von Sauerstoffgas durch Bildung von Untersalpetersäure gelb gefärbt; ein Theil der Salpetersäure ist dann in Untersalpetersäure und Sauerstoff zerfallen, welche erstere der übrigen Flüssigkeit die gelbe Färbung ertheilt; nach Millon färbt sich die einfach gewässerte Salpetersäure nur dann im Sonnenlicht, wenn die Temperatur auf 30^0 bis 40^0 C. steigt. Man bewahrt daher die Säure am besten im Dunkeln auf.

Leitet man den Dampf des Hydrates durch eine schwach glühende Porcellanröhre, so zersetzt es sich in Sauerstoff, Untersalpetersäure und Wasser; wird die Temperatur so gesteigert, dass das Rohr weiss glüht, so wird nur Sauerstoff, Stickgas und Wasser gebildet.

Versucht man dem Hydrate das Wasser zu entziehen, also die wasserfreie Säure darzustellen, so findet dieselbe Zerlegung in Sauerstoff und Untersalpetersäure statt. Wenn man es z. B. mit einem grossen Ueberschuss an Schwefelsäure stark erhitzt, so wird ihm das Hydratwasser entzogen und es zersetzt sich in Untersalpetersäure und Sauerstoff. Aus diesem Grunde ist das mittelst Destillation von concentrirter Salpetersäure mit Schwefelsäure erhaltene Hydrat meistens etwas gelb gefärbt.

Dieselbe Wirkung wie die Schwefelsäure kann auch die wasserfreie Phosphorsäure hervorbringen.

Das einfache Hydrat zieht mit grosser Begierde Wasser aus der Luft an; mit Wasser, Schnee oder Weingeist zusammengebracht erhitzt es sich und bildet damit unter Abnahme des specifischen Gewichts wasserreichere Säuren.

Tabelle
über den Gehalt der wasserhaltigen Salpetersäure an wasserfreier Säure bei verschiedenen specifischen Gewichten (nach Ure):

Specifisches Gewicht	Säureprocent	Specifisches Gewicht	Säureprocent	Specifisches Gewicht	Säureprocent	Specifisches Gewicht	Säureprocent
1,503	79,7	1,419	59,8	1,295	39,8	1,140	19,9
1,498	78,9	1,415	59,0	1,289	39,0	1,134	19,1
1,496	78,1	1,411	58,2	1,283	38,3	1,129	18,3
1,494	77,3	1,406	57,4	1,276	37,5	1,123	17,5
1,491	76,5	1,402	56,6	1,270	36,7	1,117	16,7
1,488	75,7	1,398	55,8	1,264	35,9	1,111	15,9
1,485	74,9	1,394	55,0	1,258	35,1	1,105	15,1
1,482	74,1	1,388	54,2	1,252	34,3	1,098	14,3
1,479	73,3	1,383	53,4	1,246	33,5	1,093	13,5
1,476	72,5	1,378	52,6	1,240	32,7	1,088	12,7
1,473	71,7	1,373	51,8	1,234	31,9	1,082	11,9
1,470	70,9	1,368	51,1	1,228	31,1	1,076	11,2
1,467	70,1	1,363	50,2	1,221	30,3	1,071	10,4
1,464	69,3	1,358	49,4	1,215	29,5	1,065	9,6
1,460	68,5	1,353	48,6	1,208	28,7	1,059	8,8
1,457	67,7	1,348	47,9	1,202	27,9	1,054	8,0
1,453	66,9	1,343	47,0	1,196	27,1	1,048	7,2
1,450	66,1	1,338	46,2	1,189	26,3	1,043	6,4
1,446	65,3	1,332	45,4	1,183	25,5	1,037	5,6
1,442	64,5	1,327	44,6	1,177	24,7	1,032	4,8
1,439	63,8	1,322	43,8	1,171	23,9	1,027	4,0
1,435	63,0	1,316	43,0	1,165	23,1	1,021	3,2
1,431	62,2	1,311	42,2	1,159	22,3	1,016	2,4
1,427	61,4	1,306	41,4	1,153	21,5	1,011	1,6
1,423	60,6	1,300	40,4	1,146	20,7	1,005	0,8

Aus dieser Tabelle hat Schrön eine andere berechnet, in welcher die specifischen Gewichte der verdünnten Salpetersäure angegeben werden, wenn sie 1, 2, 3 etc. Aeq. Wasser enthält.

Specifisches Gewicht	Aequivalent Wasser	100 Thle. enthalten	
		Wasser	Wasserfreie Säure
1,522	1	14,2	85,8
1,486	2	24,9	75,1
1,452	3	33,3	66,7
1,420	4	39,9	60,1
1,390	5	45,5	54,5
1,361	6	49,9	50,1
1,315	7	54,8	45,2
1,297	8	57,1	42,9

Bei der Destillation der verschiedenen Hydrate der Salpetersäure treten folgende Erscheinungen auf:

Wird eine Säure, deren specifisches Gewicht höher als 1,420 ist, der Destillation unterworfen, so wird dieselbe bei einer Temperatur, die niedriger ist als 120° C., anfangen zu sieden, und man wird zuerst eine stärkere Säure als Destillat erhalten. Die Temperatur steigt während der Destillation beständig, bis dieselbe 120° bis 125° C. erreicht hat. Von nun an bleibt der Siedepunkt constant und es destillirt eine Säure von 1,42 specif. Gewicht unverändert über. Wurde eine schwächere Säure der Destillation unterworfen, so wird auch sie bei einer Temperatur, die niedriger ist als 120° C., anfangen zu destilliren, zuerst aber nur schwächere Säuren unter beständigem Steigen des Siedepunktes abgeben, und zuletzt ebenfalls eine Säure von 1,420 specif. Gewicht liefern, sobald die Temperatur von 120° bis 125° C. erreicht ist. Es liegt also der Siedepunkt sowohl einer schwächeren als auch einer stärkeren Säure unter 120° C., und beide Säuren liefern unter Steigerung des Siedepunktes bis zu 120° C. zuletzt eine Säure von 1,42 specif. Gewicht, erstere indem sie zunächst schwächere, letztere indem sie zuerst stärkere Säuren abgiebt. Die Säure von 1,420 specif. Gewicht entspricht nun nach der Tabelle einem Gehalt von 4 Aeq. Wasser, und da ein constanter Siedepunkt einer Flüssigkeit stets eine chemische Verbindung anzeigt, so hat man diese Verbindung als ein Hydrat von der Formel $4HO . NO_5$ oder $HO . NO_5 + 3HO$ angesehen. Der Siedepunkt dieser Säure wird von verschiedenen Chemikern verschieden angegeben. Nach Dalton liegt derselbe bei 123° C., nach Millon bei 125° bis 128° C., nach Smith bei 121° C. Millon zeigte, dass der Siedepunkt derselben durch sehr verschiedene Bedingungen modificirt wird, er ist z. B. theilweise abhängig von der Form und Beschaffenheit der Gefässe, der Menge der Säure etc. Zieht man ausserdem noch den Umstand in Betracht, dass bei der Destillation der stärkeren Salpetersäure oder des Hydrats $HO . NO_5$ stets Untersalpetersäure in geringerer oder grösserer Menge auftritt, wodurch der Siedepunkt mehr oder weniger verändert wird, so wird man die obigen schwankenden Siedepunktangaben erklärlich finden.

Millon konnte stärkere Säuren durch Kochen immer auf das specif. Gewicht 1,419 bringen, eine verdünnte Säure jedoch steigt, nach

seinen Beobachtungen, höchstens bis zum specif. Gewicht 1,405, selbst wenn die Entweichung der verdünnteren Säure durch das Einbringen von Platindraht in die Retorte erleichtert wurde. Diese Säure vom specif. Gewicht 1,405 bei 20° C., betrachtete Millon ebenfalls als ein besonderes Hydrat; das specif. Gewicht 1,405 entspricht nun einem Wassergehalt von $4^1/_2$ Aeq., deshalb gab Millon ihm die Formel $9 HO . 2 NO_5$.

Millon erhielt auch kleine Mengen des Hydrats $2 HO + NO_5$ bei der Destillation grosser Mengen concentrirter Säure; dasselbe geht, nach ihm, bei 125° C. über und hat das specif. Gewicht 1,484. Smith versuchte dasselbe Hydrat durch Verdünnen einer starken Säure mit der entsprechenden Menge Wasser zu erhalten, es hatte ein specif. Gewicht von 1,486 bei 15°C., besass jedoch keinen constanten Siedepunkt. Mitscherlich glaubte früher, dass die constanteste Verbindung diejenige sei, in welcher Säure und Wasser dieselbe Sauerstoffmenge enthalten, es war diess die Säure $5 HO . NO_5$ vom specif. Gewicht 1,38.

Es ist oben (S. 135) bemerkt worden, dass, wenn die Zersetzung des Salpeters anstatt durch 2 Aeq. Schwefelsäure nur durch 1 Aeq. derselben bewirkt wird, man zunächst nur die Hälfte der Salpetersäure als Hydrat übergehend erhält, und dass die andere Hälfte erst bei viel höherer Temperatur frei wird, so dass sie meistens in Untersalpetersäure und Sauerstoff zerfällt. Wenn nun diese Untersalpetersäuredämpfe von dem Hydrat absorbirt werden, so erhält man eine tief gelbrothe Säure, die unter dem Namen rothe rauchende Salpetersäure (*Acidum nitricum fumans*) bekannt ist und vielfache Anwendung findet, weil sie kräftiger oxydirend wirkt als das Hydrat. Die rothe Säure kann auf verschiedene Weise, ausser der eben angeführten, erhalten werden. So entsteht sie z. B. wenn man sich statt der englischen Schwefelsäure des sogenannten Nordhäuser Vitriolöls (der rauchenden Schwefelsäure) zur Zerlegung des Salpeters bedient. Das Vitriolöl, von dem man am besten 2 Aeq. auf 1 Aeq. Salpeter anwendet, enthält nicht Wasser genug, um das saure schwefelsaure Kali, $KaO . SO_3 + HO . SO_3$, zu bilden und ausserdem noch 1 Aeq. Wasser an die frei werdende Salpetersäure abzugeben, demgemäss zerfällt ein Theil der Salpetersäure sofort in Untersalpetersäure und Sauerstoff. C. Brunner[1]) empfiehlt folgendes Gemenge zur Darstellung der rauchenden Säure: 100 Thle. krystallisirten Salpeter und 5 Thle. Schwefelblumen auf 100 Thle. englische Schwefelsäure. Wenn ungefähr 50 Theile der Mischung überdestillirt sind und der Schwefel auf der flüssigen Mischung mit gelber Farbe schwimmt, ist die Vorlage zu wechseln, da dann keine rauchende Säure mehr übergeht. Die schwefelsäurehaltige Säure ist durch nochmalige Destillation zu reinigen, das Destillat trennt sich in zwei Schichten, deren obere Untersalpetersäure ist.

Die rauchende Salpetersäure stellt eine gelbrothe Flüssigkeit von ungefähr 1,5 bis 1,536 specif. Gewicht dar, die bei — 49°C. unter dunkelrother Färbung gefriert. Schon bei gelindem Erwärmen giebt sie braunrothe Dämpfe von Untersalpetersäure aus und kann auf diese Weise fast ganz von der Untersalpetersäure befreit werden, so dass man besonders beim Anwenden einer wenig gefärbten Säure, wie

---

[1]) Aus den Mittheilungen der naturforsch. Gesellschaft in Bern, im Journ. für prakt. Chemie Bd. LXII, S. 384.

z. B. der aus dem Chilisalpeter gewonnenen, eine fast farblose Säure erhält. Wird Luft bei erhöhter Temperatur (etwa bei 77° C.) mit Hülfe eines Aspirators durch dieselbe geleitet, so wird durch den Sauerstoff der Luft die Untersalpetersäure oxydirt und man erhält farbloses Salpetersäurehydrat (Smith). Wird sie einer theilweisen Destillation unterworfen, so bilden sich zwei Schichten, die obere ist Untersalpetersäure, die untere wiederum rauchende Salpetersäure; durch Schütteln können diese beide Schichten nicht gemischt werden (Mitscherlich). Wird nach und nach Wasser der rauchenden Salpetersäure zugefügt, so entwickelt die Flüssigkeit rothe Dämpfe, wird erst grün, dann blau und endlich entsteht farblose verdünnte Salpetersäure. Die Ursache dieser Farbenerscheinung liegt in der Zerlegung der Untersalpetersäure durch wenig Wasser in Salpetersäurehydrat und salpetrige Säure (welche blau ist), diese salpetrige Säure wird durch Wasser dann wieder in Salpetersäure und Stickstoffoxydgas zerlegt, und dieses entweichende Stickstoffoxyd wird durch den Sauerstoff der Luft zu Untersalpetersäure oxydirt, welche das Entweichen der rothen Dämpfe bedingt. So lange sich daher neben der blauen salpetrigen Säure noch gelbe Untersalpetersäure in der Flüssigkeit vorfindet, muss die Farbe grün sein; so bald alle Untersalpetersäure in Salpetersäure und blaue salpetrige Säure zerlegt ist, wird die Flüssigkeit blau erscheinen, und endlich wird dieselbe durch Zerlegung der salpetrigen Säure in Salpetersäure und Stickstoffoxydgas ganz farblos erscheinen, während das entweichende Stickstoffoxyd durch Oxydation an der Luft die rothen Dämpfe von Untersalpetersäure bildet. Nach Gay-Lussac wird durch Zusatz von Vitriolöl zu der farblosen Säure die Farbenerscheinung in umgekehrter Reihenfolge reproducirt.

Fast alle Salpetersäurehydrate enthalten nun etwas Untersalpetersäure beigemengt, indem bei der Darstellung immer etwas Salpetersäure zerlegt wird, und können dieselben, wenn dies erforderlich, auf verschiedene Weisen je nach ihrer Stärke davon befreit werden. Bei schwachen Säuren genügt ein längeres mässiges Erhitzen, stärkere Säuren (unter 1,48 specif. Gewicht) können durch Destillation über chromsaures Kali, Braunstein etc. davon gereinigt werden, bei den concentrirtesten Säuren endlich muss, nach Millon, unter Erhitzen ein Strom Kohlensäuregas hindurchgeleitet werden, nach Smith wird ein Strom atmosphärische Luft noch zweckmässiger erscheinen.

Die Eigenschaften der wasserhaltenden Salpetersäuren sind um so mehr die des Hydrats $\text{H}O . \text{N}O_5$, als sie sich in ihrem Wassergehalt demselben nähern. Sie besitzen alle einen schwachen eigenthümlichen Geruch, einen sehr sauren Geschmack, färben Lackmus roth, wirken sehr ätzend und zersetzen die organischen Substanzen; stickstoffhaltige, wie Oberhaut, Nägel, Federn, Wolle, etc., werden davon dauernd gelb gefärbt. Die Salpetersäure, die am meisten angewandt wird, die sogenannte officinelle Säure, welche in der Pharmacie und in den chemischen Laboratorien am meisten zur Anwendung kommt, besitzt ungefähr das specif. Gewicht 1,2. Die concentrirten Säuren werden vor der Verwendung fast immer noch mit Wasser verdünnt, und nur in wenigen Fällen wird die concentrirte Säure unmittelbar verwendet. Es könnte demnach zweckmässig erscheinen, gleich eine solche Mischung zur Darstellung der Salpetersäure anzuwenden, dass diese verdünntere Säure resultirt. Verschiedene Gründe sind indess diesem Verfahren zuwider, so besitzt

namentlich die concentrirte Säure einen niederern Siedepunkt als die verdünnte, und dann besitzt der Wasserdampf einen so grossen Gehalt an latenter Wärme, dass das Abkühlen beträchtlich dadurch erschwert wird.

Die Salpetersäure giebt ungemein leicht einen Theil ihres Sauerstoffs an oxydirbare Körper ab, und ist sie deshalb zur Oxydation auf nassem Wege sehr viel angewandt. Gewöhnlich sind es bei derartigen Operationen 3 Aeq. ihres Sauerstoffs, die sie abgiebt, so dass also Stickstoffoxydgas, NO_2, gebildet wird, welches beim Entweichen an der Luft durch Aufnahme von Sauerstoff Untersalpetersäure bildet; aus diesem Grunde ist eine Oxydation durch Salpetersäure gewöhnlich durch das Auftreten von rothen Untersalpetersäuredämpfen erkennbar.

Sehr leicht oxydirbare Körper, wie Holzkohle, zerlegen bei hoher Temperatur die Salpetersäure ganz vollständig, so dass Kohlensäure und Stickgas resultiren; unter 0° C. bewirkt fein vertheilte Kohle eine Zersetzung des Salpetersäurehydrats ohne sich zu oxydiren, es entwickelt sich Untersalpetersäure und freier Sauerstoff ohne Bildung von Kohlensäure (Schönbein). Den Schwefel verwandelt Salpetersäure nach und nach in Schwefelsäure sowie Schwefelmetalle in schwefelsaure Salze. Aus Schwefelwasserstoff scheidet sie durch Oxydation des Wasserstoffs Schwefel aus unter gleichzeitiger Bildung von etwas Schwefelsäure und Ammoniak; nach Kemper[1]) wird ganz reine Salpetersäure von Schwefelwasserstoff nicht zersetzt, aber leicht wenn sie Untersalpetersäuse oder überhaupt ein niedrigeres Oxyd von Stickstoff enthält; die Zersetzung der mit Schwefelwasserstoff gesättigten Salpetersäure tritt aber ein, wenn die Flüssigkeit bei mittlerer Temperatur der Einwirkung der Luft ausgesetzt wird.

Chlorwasserstoff giebt mit Salpetersäure freies Chlor oder Chlorsalpetersäure (s. Königswasser Bd. IV, S. 428); Phosphorperchlorid[2]) giebt damit Salzsäure und Phosphoroxychlorid und eine blutrothe Flüssigkeit, wahrscheinlich Chlorsalpetersäure enthaltend.

Die Salpetersäure wirkt also hauptsächlich oxydirend, und ihre meisten und wichtigsten Anwendungen beruhen darauf. So namentlich bildet sie das vorzüglichste Auflösungsmittel für die Metalle und deren Oxyde; von den Kupferstechern wird sie zum Aetzen der Kupferplatten und ebenso wird sie zum Aetzen in Stahl und Stein angewandt. Gegenstände von Bronze und Messing werden durch dieselbe vom Oxyd befreit, d. h. gelbgebrannt, und Gold wird durch Salpetersäure durch Auflösen der beigemengten Metalle gefärbt.

In den Hospitälern wird sie zuweilen zu Räucherungen, zur Zerstörung organischer Ansteckungsstoffe benutzt. Zu diesem Zwecke werden gewöhnlich Schalen mit einem Gemisch von Salpeter und Schwefelsäure erwärmt; die Salpetersäure ist zu derartigen Ausräucherungen dem Chlor vorzuziehen, da ihr Dampf nicht so nachtheilig auf die Respirationswerkzeuge einwirkt als das Chlorgas.

In der Färberei dient sie sowohl zum Hervorbringen von gelben Mustern auf Wolle als auch zur Darstellung der salpetersauren Eisenbeize. Die Hutmacher benutzen dieselbe zum Filzen der Haare, und ebenso wird Seide, Horn, Holz u. s. w. durch sie gelb gebeizt. Vielfache Anwendungen erleidet sie zur Darstellung salpetersaurer Salze,

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CII, S. 342. — [2]) Ebend. S. 111.

der Oxalsäure, des Knallquecksilbers für Zündhütchen, der Schiessbaumwolle etc.

Salpetersaure Salze. Die Salpetersäure bildet mit den salzfähigen Grundlagen, mit den Basen, eine sehr wichtige Classe von Verbindungen, die salpetersauren Salze, früher allgemein als „Salpeter" bezeichnet. Dieselben entstehen theils durch Aussetzen einer Mischung von stickstoffhaltigen organischen Substanzen mit einer stärkeren Base an die Luft (Kali, Magnesia, Kalk), theils durch unmittelbare Verbindung der Salpetersäure mit dem Oxyde oder kohlensaurem Oxyde, theils durch Behandlung des Metalls selbst mit überschüssiger Salpetersäure.

Die Salpetersäure bildet keine sauren Salze, wohl aber basische. Die neutralen Salze $RO . NO_5$ oder $\left.\begin{matrix} NO_4 \\ R \end{matrix}\right\} O_2$ sind alle in Wasser löslich und besitzen meistens einen kühlenden Geschmack; der Sauerstoffgehalt der Base beträgt $^1/_5$ von dem der Säure, und sind dieselben entweder wasserfrei (wie die Salze von Kali, Natron, Baryt, Blei, Silber etc.), oder aber sie enthalten chemisch gebundenes Wasser (Salze der Magnesiagruppe), und oft ist hier 1 Aeq. Wasser von der Salpetersäure unzertrennbar. In der salpetersauren Magnesia, $Mg O . NO_5 + 6 HO$, z. B. kann das Wasser durch Erhitzen bis auf 1 Aeq. ausgetrieben werden, versucht man aber, durch stärkeres Erhitzen das Salz $Mg O . NO_5 + HO$ von seinem letzten Aequivalent Wasser zu befreien, so wird Salpetersäure und Wasser zu gleicher Zeit ausgetrieben und Magnesia bleibt zurück. Ein ähnliches Verhalten zeigen die übrigen Salze der Magnesiagruppe. Die basischen Salze können als Analoga der wasserhaltigen Salze betrachtet werden, in denen das Constitutionswasser durch Base vertreten ist, so ist z. B. das basisch salpetersaure Quecksilberoxyd, $Hg O . NO_5 + Hg O$, in der Zusammensetzung dem stark getrockneten Magnesiasalze, $MgO . NO_5 + HO$ ähnlich. Die basischen Salze sind meistens in Wasser unlöslich.

Alle salpetersauren Salze sind in der Glühhitze unbeständig, in einer geglühten Masse können sich deshalb höchstens geringe Mengen salpetersaurer Salze vorfinden. Welche Producte bei der Zersetzung durch Hitze entstehen, hängt theils von der Temperatur, theils von der Base ab. Einige salpetersauren Metalloxyde geben anfänglich nur Sauerstoffgas ab und verwandeln sich in salpetrigsaure Salze, und geben hierauf Stickgas und Sauerstoff gemengt (Kali); andere, in denen die Salpetersäure nicht so fest gebunden ist, geben Sauerstoff und Untersalpetersäure (Bleioxyd); andere verlieren die Säure mit dem Wasser in unzersetzter Gestalt (Thonerde). Die Base bleibt bei diesem Processe entweder unverändert (Bleioxyd) oder höher oxydirt (Manganoxydul), oder zu Metall reducirt (Silber) zurück. Das salpetersaure Ammoniumoxyd (s. d.) zeigt ein eigenthümliches Verhalten.

Wird ein brennbarer Körper einem Salpetersäuresalz beigemengt und das Gemisch der Glühhitze ausgesetzt, so findet Zersetzung unter lebhafter, oft bis zur Explosion sich steigernder Feuerentwickelung, statt, indem der aus dem Salpetersäuresalz freiwerdende Stickstoff durch die hohe Temperatur einen hohen Grad von Elasticität erhält (Schiesspulver, Phosphor, Schwefel, Eisen, Zink etc.) Von überschüssiger Salzsäure werden die salpetersauren Salze in der Weise zersetzt, dass sich Chlormetall bildet, während Untersalpetersäure und

Chlor frei werden; so z. B. $KaO . NO_5 + 2 HCl = KaCl + 2 HO + NO_4 + Cl$. Auf diesem Verhalten beruht die Anwendung eines Gemisches aus Salzsäure und salpetersaurem Salze zur Auflösung von Blattgold. In der Kälte werden die salpetersauren Verbindungen schon durch Schwefelsäure, bei wenig erhöhter Temperatur durch die Phosphorsäure, Arsensäure und Flusssäure, in der Glühhitze endlich auch durch die Borsäure und oft durch die Kieselsäure in der Weise zersetzt, dass die ebengenannten Säuren sich der Base bemächtigen und die Salpetersäure abgeschieden wird, welche alsdann bei Gegenwart von Wasser je nach der Temperatur unverändert bleibt, oder in Untersalpetersäure und Sauerstoff weiter zersetzt wird.

In Berührung mit faulenden organischen Substanzen zerfallen die salpetersauren Salze unter Bildung von Ammoniak (Pelouze).

Salpetersaures Aethyloxyd: $C_4 H_5 O . NO_5$. Von Millon (1843) entdeckt; früher kannte man nur das salpetrigsaure Aethyloxyd, welches seit älteren Zeiten den Namen »Salpeteräther« hatte.

Wird Salpetersäure mit Alkohol behandelt, so erhält man höchstens geringe Mengen salpetersaures Aethyloxyd, indem beim Erhitzen der Mischung, der Alkohol stets auf Kosten der Salpetersäure oxydirt wird, es entsteht salpetrige Säure und unter den vielen auftretenden Producten findet sich hauptsächlich salpetrigsaures Aethyloxyd (s. Salpetergeist S. 125).

Da die salpetrige Säure auf amidhaltige Körper in der Weise einwirkt, dass sich 2 Aeq. Sauerstoff der Säure mit den beiden Wasserstoffäquivalenten des Amids zu Wasser, das dritte Sauerstoffatom aber mit dem in der Amidbase enthaltenen organischen Radical verbindet und aller Stickstoff, sowohl der der salpetrigen Säure als der der organischen Base, entweicht, so lassen sich diese Körper dazu gebrauchen, um bei der Zersetzung des Alkohols durch Salpetersäure die Bildung von salpetriger Säure zu verhindern, und man erhält daher durch Destillation von reiner Salpetersäure und Alkohol bei Zusatz einer kleinen Menge Harnstoff reines salpetersaures Aethyloxyd.

Millon empfiehlt zu seiner Darstellung gleiche Gewichtstheile Alkohol und farblose reine Salpetersäure von 1,401 specif. Gewicht mit wenig Harnstoff aus einer Retorte bei gelinder Wärme zu destilliren. Mehr als etwa 150 Grm. der Mischung, die ungefähr 2 Gramm Harnstoff enthalten, sollten nicht auf einmal destillirt werden.

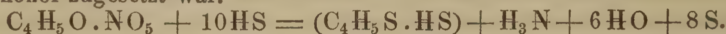
Sobald das salpetersaure Aethyloxyd anfängt überzugehen (was man am Geruch erkennt), wechsele man die Vorlage und setze die Destillation fort bis ungefähr noch $^1/_8$ der Mischung in der Retorte vorhanden ist. Anfangs erhält man eine Lösung von salpetersaurem Aethyloxyd in Alkohol, später jedoch eine so reichliche Menge des Aethers, dass sich derselbe unter der gesättigten alkoholischen Lösung als schwere, ölartige Schicht ansammelt. Würde die Destillation noch weiter als angegeben fortgesetzt werden, so würde die Bildung von salpetrigsaurem Aethyloxyd durch den Harnstoff nicht mehr verhindert werden.

Die so gewonnene Verbindung schüttele man zuerst mit verdünnter Kalilauge, dann wiederholt mit Wasser, lasse dieselbe noch einige Tage lang mit festem Chlorcalcium in Berührung und destillire nochmals.

Der reine Aether bildet eine farblose angenehm riechende Flüssigkeit von 1,112 specif. Gewicht bei 17° C., deren Siedepunkt 85° C. (nach Kopp 86°,3 bei 728mm,4) ist, sie hat einen süssen, hintennach bittern Geschmack,

mischt sich mit Alkohol leicht, wird aus der Lösung jedoch durch wenig Wasser unzersetzt herausgefällt, und verbrennt mit weisser Flamme.

Wird Schwefelwasserstoff in eine ammoniakhaltige alkoholische Lösung von salpetersaurem Aethyloxyd geleitet, so erwärmt sich, nach E. Kopp[1]), die Flüssigkeit auf 35° bis 40° C., nimmt eine dunklere Farbe an und setzt Schwefel ab. Bei der Destillation findet man im Rückstande nur Spuren von salpetersaurem Ammoniak, das Destillat enthält Ammoniak und Aethylsulfhydrat (Mercaptan), letzteres auch wenn kein Alkohol zugesetzt war.



$$C_4H_5O.NO_5 + 10HS = (C_4H_5S.HS) + H_3N + 6HO + 8S.$$

Durch eine alkoholische Lösung von Kali wird der salpetersaure Aether schon in der Kälte in Alkohol und salpetersaures Kali zerlegt, eine wässerige Lösung dagegen wirkt selbst beim Kochen darauf nicht ein. In concentrirter Schwefelsäure ist der Aether in der vierfachen Gewichtsmenge derselben löslich, aus der Lösung entweicht alsbald salpetrige Säure, die Flüssigkeit erhitzt sich und die Schwefelsäure wird unter vollständiger Zerstörung des Aethers geschwärzt.

Salpetersaures Ammoniumoxyd *Nitrum flammans*: $NH_4O.NO_5$; nach Dumas $NH_4O.NO_5 + HO$. Wird ein neutrales Gemisch von reinem oder kohlensaurem Ammoniak mit wässeriger Salpetersäure bis zur Krystallisation abgedampft, so bilden sich beim Erkalten sechsseitige Säulen mit sechsseitiger Pyramide oder dünne Nadeln; nach Marignac[2]) ist das Salz wasserfrei und bildet rhombische Combinationen, Prismen ∞P von 95° 40′, selten an den Enden deutlich begrenzt durch $\breve{P}\infty$ ($\breve{P}\infty : P\infty$ an der Hauptachse = 86° 51′) oder P ($P : P$ im brachydiagonalen Hauptschnitt = 110° 59′, im makrodiagonalen = 102° 33′, im basischen = 115° 8′). Aus stark concentrirten Lösungen wird das Salz in faserigen oder dichten Massen erhalten. Dieselben besitzen, nach Kopp, ein specif. Gewicht von 1,707 und einen scharfen bittern, unangenehmen Geschmack, zerfliessen an der Luft und sind in Wasser leicht löslich. Ein Theil Salz löst sich in 0,502 Thln. Wasser von 18° C. unter starker Kälteerzeugung auf (Karsten), weshalb es als Kältemischung benutzt wird, wobei man 9 Thle. dieses Salzes mit 1 Thl. Salmiak und 10 Thln. Wasser mengt; in warmem Wasser ist es noch reichlicher löslich. An der Luft erhält es, nach Emmet, eine saure Reaction, indem sich Ammoniak verflüchtigt.

Wird das Salz einer sich allmälig steigernden Temperatur ausgesetzt, so zeigt es folgendes Verhalten. Bei 56° C. beginnt eine unvollkommene Schmelzung, bis 108° C. ist dieselbe vollständig geworden, bei 150° C. werden weisse Nebel gebildet, die sich zu Tropfen verdichten, bei 175° C. kommt es in ein schwaches, bei 225° C. in ein stärkeres Aufwallen, bei 238° C. fängt es an sich in Stickoxydul und Wasser zu zerlegen, bei 250° C. ist die Zerlegung vollständig: $NH_4O.NO_5$ giebt $2NO + 4HO$. Wird die Operation weit genug fortgesetzt, so bleibt kein Rückstand. Wird es so stark und rasch erhitzt, dass sich das Gefäss mit weissen Nebeln füllt, so entwickelt sich ausser Stickoxydul noch Stickoxyd, salpetrigsaures Ammoniak und freies Ammoniak (Berzelius). Bei raschem heftigen Erhitzen, wenn es z. B. auf eine glühende Porcellanplatte ge-

---

[1]) Quesneville Revue scientifique T. XXVII, p. 273; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XIV, S. 320; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1847 u. 1848, S. 689.

[2]) Die neuesten Forschungen in der krystallographischen Chemie, Leipzig 1857.

worfen wird, verbrennt es mit blassem gelben Lichte und sehr schwachem Geräusch unter Bildung von Wasser, salpetriger Säure und Stickgas. Auf glühenden Kohlen verpufft es. Wird Phosphor in das geschmolzene Salz eingebracht, so verbrennt dieser mit glänzendem Lichte zu Phosphorsäure, bei einem Ueberschuss an Phosphor vorzüglich zu Phosphoroxyd (Marchand).

Nach Townsend Harris [1]), der das bei gewöhnlicher Temperatur und das beim Abdampfen einer Lösung bei 100° C. krystallisirende Salz untersuchte, sind beide $= NH_4O . NO_5$; es schien ihm, dass beide Salze verschiedene Krystallform haben. Frankenheim [2]) beobachtete, dass ein unter dem Mikroskop verdunstender Tropfen einer Lösung dieses Salzes Dendriten zeigte, in welchen sich nach dem Umrühren die prismatische Form des salpetersauren Kalis erkennen liess. Beim Erwärmen bis nahe zu 100° C. werden die Krystalle, wie sich namentlich bei Anwendung von polarisirtem Lichte zeigte, umgewandelt, doch liess sich die Krystallform des Salzes für höhere Temperatur nicht bestimmen.

Salpetersaures Amyloxyd: $C_{10}H_{11}O . NO_5$. Diese Verbindung entsteht unter denselben Umständen wie das salpetersaure Aethyloxyd. Man stellt es, nach W. Hofmann, am besten dar, indem man in einer Retorte ungefähr 30 Gramm concentrirte Salpetersäure mit 10 Gramm gewöhnlicher Salpetersäure mischt, hierauf 10 Gramm salpetersauren Harnstoff zusetzt, mehrere Male umschüttelt und endlich nach 10 Minuten 40 Gramm Amyloxydhydrat zufügt. Die Erhitzung muss sehr allmälig statthaben und ist die Anwendung grösserer Quantitäten der Mischungen wegen der sehr lebhaften Reaction, in Folge deren man nur wenig oder gar kein salpetersaures Amyloxyd erhalten würde, nicht anzurathen.

Die in einer gut abgekühlten Vorlage verdichteten Producte trennen sich in zwei verschiedene Schichten. Man schüttelt dieselben (ohne sie zu trennen) mit reinem kalten Wasser, lässt die Schichten hierauf sich wieder absondern, hebt die obere, wasserhaltiges salpetersaures Amyloxyd, mit einer Pipette ab und reinigt es durch fractionirte Destillation. Der Siedepunkt steigt hierbei allmälig von 100° bis auf 148° C; das bei letzterer Temperatur übergehende wird besonders aufgefangen.

Das so erhaltene salpetersaure Amyloxyd stellt eine farblose, ölartige Flüssigkeit von einem eigenthümlichen wanzenartigen Geruch und süsslichem, brennendem, hintennach sehr unangenehmen Geschmack dar, welche mit Alkohol und Aether sich leicht mischt, durch Wasser dagegen nicht aufgelöst wird. Es verbrennt mit weisser Flamme, mit schwach grünem Saum. Das specif. Gewicht desselben beträgt nach Hofmann 0,994 bei 10° C., sein Siedepunkt = 148° C.; Rieckher [3]) fand das specif. Gewicht 0,902 bei 22° C und den Siedepunkt bei 137° C.

Salpetersaures Antimonoxyd. Concentrirte Salpetersäure greift das Metall in der Kälte an, verdünnte erst bei Siedhitze, es bildet sich hierbei neben Antimonoxydsalz durch gleichzeitige Zerlegung von Wasser auch salpetersaures Ammoniak. Der grössere Theil

---

[1]) Compt. rend. T. XXIV, p. 816; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLI, S. 345.
[2]) Pogg. Annal. Bd. XCIII, S. 14. — [3]) Jahresber. pr. Pharm. Bd. XIV, S. 1; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1847 u. 1848, S. 698.

des Antimonoxyds schlägt sich als ein basisches Salz nieder, nur ein geringer Theil des Oxyds bleibt mit Salpetersäure in Lösung und krystallisirt hieraus in kleinen Kryställchen. Das basische Salz wird durch wiederholte Digestion mit Wasser oder wässerigem kohlensauren Alkali zersetzt, die Säure wird ihm entzogen und es bleibt reines Oxyd zurück. Bei gelindem Erhitzen wird das Salz zu antimoniger, bei stärkerem zu Antimonsäure.

Péligot[1]) erhielt durch Auflösen von Antimonoxyd in rauchender Salpetersäure in der Kälte und Zusatz von Wasser perlmutterglänzende Krystalle, welche die Zusammensetzung $2\,SbO_3 . NO_5$ besassen.

Salpetersaurer Baryt, Barytsalpeter: $BaO . NO_5$. Dieses Salz kann aus verschiedenen anderen Barytsalzen gewonnen werden. Hauptsächlich dienen das Schwefelbarium und der kohlensaure Baryt zu seiner Darstellung. Man versetzt die Lösung des Schwefelbariums so lange mit verdünnter Salpetersäure, bis Lackmus stark geröthet wird, erwärmt hierauf in einer Porcellanschale einige Zeit lang, theils um den Schwefelwasserstoff zu verjagen, theils damit der abgeschiedene Schwefel sich etwas zusammenballe, weil er sonst durchs Filter gehen würde, filtrirt und bringt die Lösung zur Krystallisation. Wenn die angewandte Salpetersäure hinlänglich verdünnt, und allmälig unter Umrühren zugesetzt wurde, so wird sie durch den frei werdenden Schwefelwasserstoff und das wässerige Schwefelbarium nicht zersetzt.

Mohr empfiehlt die heiss filtrirte Lösung des Schwefelbariums mit einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Natron zu versetzen, beim Erkalten soll fast aller salpetersaurer Baryt anschiessen, der durch Waschen mit kaltem Wasser und durch Umkrystallisiren von dem anhängenden Schwefelnatrium befreiet werden muss.

Wenn man sich des kohlensauren Baryts zur Darstellung des salpetersauren Salzes bedienen will, so muss man stark verdünnte Salpetersäure anwenden. Salpetersaurer Baryt ist nämlich unlöslich in concentrirter Salpetersäure, so dass der kohlensaure Baryt, sowie er mit concentrirter Salpetersäure übergossen wird, augenblicklich mit einer Schicht salpetersauren Baryts sich bedeckt, die dann den übrigen kohlensauren Baryt vor Zersetzung schützt. Verdünnte Säure dagegen zersetzt den kohlensauren Baryt vollständig; die Säure wird so lange zugesetzt, als noch ein Aufbrausen stattfindet und bis ein kleiner Ueberschuss vorhanden ist; die Lösung wird noch eine Zeitlang erhitzt, filtrirt und bis zur Krystallisationsconsistenz abgedampft. Die Krystalle können durch nochmaliges Umkrystallisiren ganz rein erhalten werden.

Duflos stellte das salpetersaure Salz aus dem Chlorbarium dar, indem er dasselbe mit einer Lösung von Chilisalpeter erhitzte, unter beständigem Umrühren erkalten liess und die erhaltenen Krystalle durch nochmaliges Umkrystallisiren reinigte.

Der reine salpetersaure Baryt bildet luftbeständige, weisse, durchsichtige bis durchscheinende, wasserfreie, reguläre Octaëder und dessen Abänderungen (vorzüglich kommt die Combination mit dem Würfel vor), besitzt ein specif. Gewicht von 3,1848 (Karsten) und einen scharf salzigen bittern Geschmack. Beim Erhitzen zerknistert er und schmilzt bei niedriger Temperatur. Bis zur Glühhitze erhitzt,

[1]) Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1847 u. 1848, S. 426.

entwickelt er Sauerstoff, Stickgas und Untersalpetersäure, und hinterlässt reinen Baryt. Mit brennbaren Körpern verpufft er nur schwach, auf glühende Kohlen geworfen zersetzt er sich unter gelbweissem Lichte. In Wasser löst er sich unter schwacher Kälteerzeugung. Zur Lösung von 1 Thl. Salz bedarf er bei 0°C. 20, bei 15° C. 12,5, bei 49°C. 5,9, bei 86°C. 3,4 und bei 101,6° C. nur 2,8 Thle. Wasser (Gay-Lussac). Bei 20°C. löst er sich, nach Karsten, in 11,66 Thln. Wasser zu einer Flüssigkeit von 1,0678 specif. Gewicht. Salpetersäure haltendes Wasser löst ihn viel weniger, weshalb eine neutrale Lösung, aus welcher nichts mehr krystallisiren will, bei Zusatz von Salpetersäure aufs neue Krystalle absetzt. In reiner Salpetersäure wie auch in Alkohol löst er sich gar nicht.

Hirzel [1]) erhielt ein Mal bei einer Temperatur von 0° bis 12° C. Würfel von salpetersaurem Baryt mit 2 Aeq. Krystallwasser, $BaO . NO_5 + 2 HO$.

Ein Doppelsalz von salpetersaurem mit essigsaurem Baryt, $BaO . NO_5 + BaO . C_4H_3O_3 + 8$ aq., wird durch Auflösen von essigsaurem Baryt in überschüssigem salpetersauren Baryt erhalten; es krystallisirt zuerst salpetersaures Salz, und aus der Mutterlauge krystallisirt das Doppelsalz in grossen geraden rhombischen Prismen (Lucius [2]).

Salpetersaure Beryllerde. Ein sehr schwierig krystallisirendes Salz, wird beim Abdampfen der Lösung als zäher Teig oder als weisses Pulver erhalten. Ist an der Luft leicht zerfliesslich, leicht in Wasser und Alkohol löslich. Es schmeckt zunächst süss, dann herbe, schmilzt leicht, indem sich zuerst ein basisches Salz bildet; bei höherer Temperatur verliert es alle Säure.

Salpetersaures Bleioxyd. 1) Neutrales Salz. Bleisalpeter: $PbO . NO_5$. Wenn man metallisches Blei oder dessen Oxyd mit verdünnter Salpetersäure erwärmt und die Lösung bis zur Krystallisation abdampft, so schiessen beim Erkalten wasserfreie Krystalle von neutralem salpetersauren Bleioxyd an. Die Krystalle gehören dem regelmässigen System an und zeigen die Formen des Octaëders, Tetraëders und deren Combinationen, auch sollen Zwillingskrystalle vorkommen. Nach A. Knop erhält man durchsichtige Krystalle, wenn sich dieselben durch Verdunsten der kalten Lösung bilden, dagegen sind dieselben undurchsichtig porcellanartig, wenn sie aus der warm gesättigten Lösung oder aus einer in der Wärme abdampfenden Lösung anschiessen.. Sie besitzen einen muschligen Bruch, und zeigen Fettglanz. An der Luft verändern sich die Krystalle nicht, bis zur Glühhitze erhitzt entwickeln sie unter Verknistern Sauerstoff und Untersalpetersäure und lassen Bleioxyd zurück. Auf glühende Kohlen geworfen verpuffen dieselben mit glänzenden Funken, ebenso verpuffen sie schwach, wenn man sie mit Schwefel zusammenreibt. In Wasser lösen sich dieselben, nach Rose, unter starker Erkältung. 1 Thl. dieses Salzes löst sich bei 17°,5 C. in 1,989 Thln. (Karsten), bei 22°,3 C. in 1,077 Thln. und bei 24°,7 C. in 1,585 Thln. Wasser.

Nach Mitscherlich bedarf 1 Thl. Salz 7½ Thle. kalten Wassers (ohne genauere Angabe der Temperatur) zur Lösung. Nach Kremers braucht ein Theil Salz zur Auflösung

---

[1]) Zeitschr. f. Pharm. 1854. 49. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIII, S. 113.

bei	0° C.	2,58	Theile	Wasser
„	10	2,07	„	„
„	25	1,65	„	„
„	45	1,25	„	„
„	65	0,99	„	„
„	85	0,83	„	„
„	100	0,72	„	„

Die bei 8°C gesättigte Lösung hat ein specif. Gewicht von 1,372. In Salpetersäure haltendem Wasser ist es weniger löslich als in reinem, weshalb eine neutrale Lösung desselben bei Zusatz von Salpetersäure gefällt wird.

2) Zweifach-basisches Salz: $2PbO . NO_5$ (Berzelius), $2 PbO . NO_5 . HO$ (Pelouze). Diese Verbindung kann auf verschiedene Weise aus dem neutralen Salz erhalten werden. Chevreul erhielt dieselbe, indem er 1 Thl. neutrales Salz mit 1 Thl. Bleioxyd und Wasser kochte, filtrirte und krystallisiren liess. Pelouze erhitzt das einfache Salz mit Bleiweiss und Wasser, filtrirt die kochende Flüssigkeit und lässt erkalten. Bei diesem Processe entwickelt sich eine reicliche Menge von Kohlensäure; ein Ueberschuss von Bleiweiss schadet nicht, indem das gebildete zweifach-basische Salz nicht mehr zersetzend auf Bleiweiss einwirkt. Nach Persoz schiesst das Salz aus dem Filtrat an, welches entsteht, wenn man das neutrale Salz mit Zinkoxyd kocht. Endlich bildet es sich noch, wenn man die Lösung des neutralen Salzes mit nur so viel Ammoniak versetzt, dass nicht alles Bleioxyd niederfällt.

Beim Erkalten der heissen wässerigen Lösung schiesst das Salz in weissen Körnern, oder perlglänzenden Blättchen und Nadeln an, die einen schwach süssen, zusammenziehenden Geschmack besitzen. In kaltem Wasser ist es nur wenig löslich, heisses Wasser nimmt mehr davon auf. Nach J. J. Pohl bedarf es bei 19°,2 C. zur Auflösung von ein Theil Salz 5,15 Thle. Wasser. Die Wasser haltenden Krystalle verlieren es erst zwischen 160° und 190°C., bei 200°C. wird das Salz gelb, entwickelt rothe Dämpfe und hinterlässt reines Oxyd (Pelouze). Nach Chevreul kann dem Salz durch Kohlensäure die Hälfte des Oxyds entzogen werden.

3) Dreifach-basisch-salpetersaures Bleioxyd, $2(3 PbO . NO_5) + 3 HO$, entsteht, wenn das neutrale Salz durch einen geringen Ueberschuss von Ammoniak gefällt wird, wenn man also nach dem Fällen mit einem Ueberschuss von Ammoniak wieder etwas neutrales Salz zutröpfelt, digerirt, falls noch ein durch den Geruch erkenntlicher Ueberschuss von Ammoniak vorhanden, dann abermals neutrales Salz zufügt, und das so lange fortsetzt, bis sich der geringe Ueberschuss an Ammoniak nur noch durch die Bildung von weissen Nebeln mit einem mit nicht rauchender Salzsäure befeuchteten Glasstabe zu erkennen giebt. Der Niederschlag wird dann bei abgehaltener Luft gewaschen und getrocknet.

Die so erhaltene Verbindung stellt ein weisses Pulver dar, das von reinem Wasser in geringem Grade aufgelöst wird, durch verschiedene auf dasselbe nicht weiter zersetzend einwirkende Salze wird es aus der wässerigen Lösung wieder abgeschieden. Wird es schwach erhitzt, so nimmt es eine gelbe Farbe an und verliert Wasser, beim Er-

kalten wird es wieder weiss, beim stärkern Erhitzen hinterlässt es 83 Proc. seines Gewichts an reinem Bleioxyd (Berzelius).

4) Dreifach-basisch-salpetersaures Bleioxyd, $3PbO.NO_5 + 3HO$, ist nach A. Vogel d. J. der durch salpetersaures Kali oder salpetersaures Natron in der Lösung von basisch-essigsaurem Bleioxyd entstehende Niederschlag. Er ist in siedendem Wasser schwer löslich und krystallisirt beim Erkalten in warzenförmig vereinigten Krystallnadeln aus. Bei 205° C. im leeren Raum getrocknet, wird dieses Salz wasserfrei; das wasserhaltige Salz löst sich in 119,2 Thln. kalten und in 10,5 Thln. siedenden Wassers. Dieses Salz unterscheidet sich durch seinen grösseren Wassergehalt wesentlich von dem vorstehenden dreifach-basischen salpetersauren Bleioxyd.

5) Sechsfach-basisch-salpetersaures Bleioxyd. $6PbO.NO_5 + HO$. Wird das salpetersaure Bleioxyd mit einem Ueberschuss von Ammoniak gefällt und der gewaschene Niederschlag nochmals mit Ammoniak digerirt, so erhält man ein weisses Pulver von zusammenziehendem Geschmack und fast vollständiger Unlöslichkeit in Wasser. Bei schwachem Erhitzen entwickelt es Wasser und nimmt eine gelbe Farbe an, die jedoch beim Erkalten wieder weiss wird; beim Glühen hinterlässt es gelbes Bleioxyd.

Salpetersaures und ameisensaures Bleioxyd: $PbO.NO_5 + 3(PbO.C_2HO_3) + 2HO$. Man löst ameisensaures Blei in einer heissen, fast gesättigten Lösung von salpetersaurem Blei; das Doppelsalz krystallisirt beim langsamen Erkalten in luftbeständigen grossen rhombischen, in Wasser schwerlöslichen Tafeln (Lucius[1]).

Salpetersaures und phosphorsaures Bleioxyd: $PbO.NO_5 + 3PbO.PO_5$. Wird Phosphorsäure einer wässerigen Lösung von salpetersaurem Bleioxyd hinzugefügt, oder dampft man die Lösung des phosphorsauren Bleioxyds in Salpetersäure ab, so fallen Krystallkörner nieder, welche, nach Berzelius, 2 Aeq. phosphorsaures Bleioxyd auf 1 Aeq. salpetersaures Salz enthalten und welche ihr salpetersaures Salz wenig an kaltes, fast vollständig an heisses Wassers abtreten (Berzelius).

Nach Gerhardt[2]) erzeugt phosphorsaures Alkali, zu überschüssigem salpetersaurem Bleioxyd zugefügt, einen krystallinischen, in kaltem Wasser unlöslichen, in Salpetersäure löslichen Niederschlag von der Formel $3PbO.PO_5 + PbO.NO_5 + 2HO$, welche Verbindung in sechsseitigen Tafeln, die sich von einem schiefen rhombischen Prisma ableiten, krystallisirt. Durch kochendes Wasser soll das Salz in zurückbleibendes $3PbO.PO_5$ und in gelöstes $PbO.NO_5$ zersetzt werden, und geglüht ohne Aenderung der Form in $4PbO.PO_5$ übergehen.

Salpetersaures Ceriumoxydul, $CeO.NO_5$, schiesst aus der zur Syrupdicke eingedampften Lösung in farblosen tafelförmigen Krystallen an. Beringer konnte keine Krystalle erhalten, Vauquelin erhielt dieselben nur bei Gegenwart von überschüssiger Säure. Beim Glühen hinterlassen die Krystalle Ceroxyd; dieselben sind leicht in Wasser und in 2 Thln. Weingeist löslich.

Salpetersaures Ceriumoxyd: $Ce_2O_3.3NO_5$. Das Cerium-

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIII, S. 115.

[2]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXII, p. 505; Pharm. Centr. 1848, S. 332; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVIII, S. 286; Journ. de pharm. T. XII, p. 58.

oxyd löst sich in Salpetersäure schwierig und langsam zu einer röthlichgelben Flüssigkeit auf, die Farbe verschwindet beim Verdünnen der Lösung. Dampft man dieselbe ab, so erhält man eine rothgelbe, honigähnliche Masse, welche deutliche Zeichen von Krystallisation zeigt. Aus der Luft zieht dieselbe Wasser an und hinterlässt beim Glühen ein Oxyduloxyd, welches, nach Marignac, ungefähr die Zusammensetzung $3 CeO . 2 Ce_2O_3$ hat.

Salpetersaures Chromoxyd: $Cr_2O_3 . 3 NO_5 + 18 HO$. Entsteht durch Auflösen des Hydrats in Salpetersäure. Die Lösung ist bei auffallendem Licht blau, bei durchfallendem roth, und besitzt einen süsslichen Geschmack. Beim Verdunsten liefert sie keine Krystalle, sondern trocknet zu einer gummiartigen, rissigen Masse ($Cr_2O_3 . 3 NO_5$) ein, die sowohl bei auf- als bei durchfallendem Lichte dunkelgrün erscheint und, nachdem sie mehrere Stunden im Wasserbade erhitzt worden, sich nur noch theilweise in Wasser mit brauner Farbe löst (Hages). Nach Ordway [1]) krystallisirt das salpetersaure Chromoxyd aus warmem Wasser nur schwierig, es bildet purpurfarbene schiefe rhombische Säulen ($Cr_2O_3 . 3 NO_5 + 18$ aq.), welche schon bei 36° C. zu einer grünen Flüssigkeit schmelzen, sich in kaltem Wasser purpurfarben lösen, welche Lösung beim Erhitzen grün wird.

Wird das grüne salpetersaure Chromoxyd bis zur Trockne abgedampft und gelinde calcinirt, so nimmt es unter Aufblähen und Entwickelung von salpetersauren Dämpfen eine braune Farbe an und löst sich in Wasser mit braunrother Färbung (Berzelius). Ebenso hinterlässt, nach Brandenburg, die gelbe Lösung des braunen Oxydhydrats in Salpetersäure von 1,18 specif. Gewicht, bei gelinder Wärme verdunstet, eine schwarzbraune, aus der Luft Wasser aufnehmende, völlig in Wasser lösliche Masse.

Salpetersaures Didymoxyd. Das salpetersaure Didymoxyd ist leicht in Wasser löslich, eine verdünnte Lösung erscheint rosenroth, eine concentrirtere mehr violett; die syrupdicke Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer zerfliesslichen Masse von wasserhaltigem Salz, welches erst alles Wasser unter Schmelzen abgiebt, wenn es bis über 300° C. erhitzt wird. Das wasserfreie Salz löst sich leicht in 96procentigem Alkohol und in einer Mischung desselben mit Aether, nicht aber in reinem Aether. Wird es höher erhitzt, so giebt es salpetrige Dämpfe aus und wird zu einer teigigen Masse, dann zu einer weissen porösen Masse, endlich zu braunem Didymhyperoxyd. Wenn das Salz nur wenig zersetzt ist, so hinterlässt es beim Behandeln mit Wasser einen röthlich weissen Rückstand, der frei von salpetriger Säure ist und bei 100° C. getrocknet, der Formel $4 DiO . NO_5 + 5 HO$ nahezu entsprach, vielleicht jedoch nur eine Gemenge eines basischen Salzes mit Oxydhydrat ist (Marignac [2]).

Salpetersaures Eisenoxyd: $Fe_2O_3 . 3 NO_5 + 18 HO$. Zur Darstellung des neutralen Salzes empfiehlt Ordway [3]) folgendes Verfahren. Man löst metallisches Eisen in Salpetersäure von 1,29 specif. Gewicht, bis die Flüssigkeit ungefähr 10 Proc. aufgenommen hat und ver-

---

[1]) Sillim. Amer. Journ. [2.] IX, p. 30; Chem. Gaz. 1850, p. 61; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVI, S. 248. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXVIII, p. 148; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIX, S. 380; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1853, S. 344. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVI, S. 247; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1850, S. 327.

mischt dann mit einem gleichen Volumen Salpetersäure von 1,43 specif. Gewicht. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Salz in Form von schiefen rhombischen Prismen aus, die farblos oder schwach lavendelblau sind, sich in Wasser sehr leicht mit gelbbrauner Farbe lösen, an der Luft etwas zerfliessen, in kalter Salpetersäure dagegen sehr schwer löslich sind. Bei 47° bis 48° C. zergehen dieselben zu einer tiefrothen Flüssigkeit und verlieren ihren Säuregehalt schon theilweise bei 100° C., vollständig aber erst bei einer der Rothglühhitze nahe liegenden Temperatur. Sollten die zuerst erhaltenen Krystalle braun sein, so sind sie durch Auflösen in Salpetersäure bei gelinder Wärme und Krystallisiren zu reinigen. Mit der halben Menge kohlensaurem Ammoniak gemengt, geben sie eine bedeutende Temperaturerniedrigung. Ordway konnte die Krystalle auch durch Abdampfen der grünlichen Lösung erhalten.

Hausmann[1]) dampfte die rothbraune Lösung des Eisens in Salpetersäure bei gelinder Wärme bis zur Syrupsconsistenz ein, setzte das halbe Volumen Salpetersäure zu und liess dann krystallisiren. Er erhielt so prismatische Krystalle, $Fe_2 O_3 . 3 N O_5 + 12 H O$, die bei 35° C. schmolzen.

Basiche Salze erhielt Ordway in den verschiedensten Verhältnissen von 2, 3, 6, 8, 12 und 24 At. Eisenoxyd auf 3 At. Säure. Diese Salze wurden alle durch Zusatz von frisch gefälltem Eisenoxydhydrat zu dem neutralen Salze erhalten, sie sind alle im Wasser löslich und liefern beim Verdunsten rothe, meist zerfliessliche Pulver. Ihre Lösungen sind tiefroth und wurden nicht zersetzt durch Kochen oder Verdünnen, wohl aber (bei Gehalt von möglichst viel Eisenoxyd) unter Abscheidung von Eisenoxyd durch Zusatz von Chlornatrium, schwefelsaurem Kali, Chlorammonium, schwefelsaurem Natron, schwefelsaurem Kupferoxyd etc., während Bleizucker, essigsaures Kupferoxyd, Alkohol etc. keine Fällung bewirken.

Hausmann hat auch verschiedene basische Salze untersucht. Er erhielt durch Vermischen der sehr concentrirten salpetersauren Eisenoxydlösung mit Wasser bis eine rothgelbe Farbe erzielt war, Erhitzen zum Kochen und Versetzen der erkalteten blutroth gewordenen Lösung mit Salpetersäure einen ockerfarbigen, in kalter Salpetersäure schwer, in Wasser mit tief rother Färbung leicht löslichen Niederschlag, der bei 100° C. getrocknet, die Zusammensetzung $8 Fe_2 O_3 . 2 N O_5 + 3 H O$ besass. Die sehr concentrirte, wenig Säureüberschuss enthaltende salpetersaure Oxydlösung gab, mit sehr viel Wasser verdünnt und dann längere Zeit bis beinahe zum Sieden erhitzt, oft einen ockerfarbigen Niederschlag, der dem vorhergehenden ähnliche Eigenschaften besass, aber auf 36 $Fe_2 O_3$ 1 At. $N O_5$ und 48 $H O$ enthielt. Bei Behandlung von überschüssigem Eisen mit Salpetersäure erhielt derselbe einen rostfarbenen, in Salpetersäure schwierig, in Wasser etwas löslichen Niederschlag $8 Fe_2 O_3 . N O_5 + 12 H O$.

Wenn eine Auflösung von salpetersaurem Eisenoxyd mit überschüssigem kohlensauren Kali niedergeschlagen wird, so löst sich der anfangs entstehende Niederschlag allmälig in dem überschüssigen Alkali wieder auf und man erhält eine rothe Auflösung, die unter dem Namen Stahl's Eisentinctur bekannt ist.

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. LXXXIX, S. 109; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1853, S. 371.

Salpetersaures Eisenoxydul, $FeO . NO_5$, entsteht, wenn salpetersaurer Baryt durch die entsprechende Menge Eisenvitriol gefällt und das Filtrat im Vacuum über Vitriolöl verdunstet wird; oder wenn man Schwefeleisen in kalte verdünnte Salpetersäure einträgt und die grüne Lösung im Vacuum verdunstet. Man muss bei dieser Darstellung sorgfältig alle Wärme vermeiden, indem sonst Oxydsalz sich bildet. Man erhält das Oxydulsalz auch, wenn Eisenfeilspäne mit verdünnter kalter Salpetersäure behandelt werden; dieselben lösen sich ohne Gasentwickelung auf, indem gleichzeitig Wasser und Salpetersäure in dem Verhältniss zersetzt werden, dass Ammoniak entsteht nach folgendem Schema:



$$8 Fe + 10 (HO . NO_5) = 8 (FeO . NO_5) + NH_4O . NO_5 + 6 HO.$$

Die Lösung kann beinahe bis zum Sieden erhitzt werden, ohne dass sich Eisenoxyd und Stickstoffoxyd bildet.

Das Salz krystallisirt nach einiger Zeit in grünlichen, fast farblosen, rechtwinklig vierseitigen zugeschärften Säulen von scharfem Geschmack, die an der Luft zerfliessen und sich sehr leicht in Wasser lösen.

Die Auflösung von Eisenfeilspänen in verdünnter kalter Salpetersäure wird in der Färberei benutzt, das Salz selbst wird in der Medicin in neuerer Zeit als äusserliches Mittel gegen Brandschäden angewandt.

Salpetersaures Erbiumoxyd. Ein luftbeständiges, meistens farbloses, bisweilen etwas röthliches Salz, die Auflösung ist farblos.

Salpetersaures Goldoxyd. Nach Bergmann und Brandt löst sich durch Eisenvitriol frisch gefälltes Gold in concentrirter Salpetersäure auf, aus der Lösung fällt aber schon das Goldoxyd oft durch Schütteln mit Wasser nieder.

Auch feine Goldblättchen lösen sich, nach Tennant, in rauchender Salpetersäure mit Pomeranzenfarbe. Beim Schütteln mit Wasser fällt Goldoxyd nieder, war die Lösung aber mit einem Ueberschuss von rauchender Salpetersäure versetzt, oder enthielt das Wasser etwas salpetrigsaures Kali, so schlägt sich das Gold metallisch nieder (indem es Sauerstoff an die salpetrige Säure abgiebt).

Frischgefälltes Goldoxyd oder Hydrat löst sich in rauchender Salpetersäure mit gelbbrauner Färbung etwas auf. Beim Abdampfen der Lösung wird Goldoxyd abgesetzt und es bleibt ein schwarzes Gemenge von Goldoxyd und Gold wenn man zur Trockne dampft; Wasser schlägt aus der Lösung alles Goldoxyd als Hydrat nieder (Vauquelin, Pelletier).

Salpetersaures Iridiumoxyd-Ammoniak [1]). Die Verbindungen, welche von Skoblikoff und Claus dargestellt sind, enthalten wohl Basen, in welchen der Wasserstoff des Ammoniaks durch Iridium substituirt ist. Diese noch nicht vollständig untersuchten Verbindungen müssen daher als Iridium-Basen beschrieben werden.

Salpetersaures Kadmiumoxyd: $CdO . NO_5 + 4 HO$. Kadmium in Salpetersäure gelöst, setzt büschelförmig vereinigte Nadeln und Säulen ab, welche, nach Meissner, an der Luft zerfliessen, sich

---

[1]) Bull. de l'Acad. Petersb. T. XI, p. 25; T. XIII, p. 97; Jahresber. von Liebig u. Kopp 1852, S. 428; 1854, S. 369. — Claus, Chemie der Platinmetalle. Dorpat 1854.

in Weingeist lösen, dessen Flamme jedoch keine andere Färbung ertheilen.

Salpetersaures Kali, $KO . NO_5$. Dieses Salz bildet den gewöhnlichen Salpeter, und ist unter diesem Namen vollständig beschrieben (s. S. 108).

Salpetersaurer Kalk, Kalksalpeter, Mauersalpeter: $CaO . NO_5 + 4HO$. Der salpetersaure Kalk kommt an vielen Stellen der Erdoberfläche, da wo die Bedingungen zur Bildung von Salpetersäure erfüllt sind und sich ausserdem Kalksalze (namentlich kohlensaurer Kalk) vorfinden, natürlich als sogenannter Mauersalpeter vor. So findet sich das Salz z. B. in der Ackerkrume, an Mauern, Ställen etc., wo organische Substanzen, wie Harn oder Blut, sich zersetzen. Aus dem Boden gelangt es häufig in das Brunnenwasser. In der Rohlauge der Salpeterplantagen ist es in Menge enthalten. Man stellt es am besten durch Neutralisation von Salpetersäure mit Kalk oder kohlensaurem Kalk dar. Die abgedampfte Lösung hinterlässt weisses wasserfreies Salz, welches in Wasser und Alkohol leicht löslich ist. Das wasserfreie Salz hat ein specif. Gewicht von 2,472 (Kremers), es besitzt einen warmen bitteren Geschmack und kann ohneZersetzung bis zum anfangenden Schmelzen erhitzt werden, das partiell zerlegte Salz phosphorescirt (Balduin'scher Phosphor).

Stärker erhitzt, liefert es Untersalpetersäure und Sauerstoff; mit brennbaren Körpern gemengt, verpufft es schwach. Aus einer sehr concentrirten Lösung in Wasser krystallisirt es nur schwierig in sechsseitigen Säulen mit spitzer Pyramide, nach Marignac sind es monoklinometrische Combinationen; die Krystalle enthalten, nach Millon und Hess, 4 Aeq. Wasser und zerfliessen leicht an der Luft, sind leicht in Wasser und Weingeist löslich, aus der wässerigen Lösung, nach Mitscherlich, durch concentrirte Salpetersäure als Krystallpulver fällbar.

Basisch salpetersaurer Kalk. Wird eine concentrirte Lösung von salpetersaurem Kalk mit Kalkhydrat gekocht und dann mit Weingeist von 40° B. ausgewaschen, so löst derselbe das überschüssige einfachsaure Salz, ohne das unlösliche basische zu zersetzen. Durch Wasser wird es in Kalkhydrat und einfach-saures Salz zerlegt (Millon).

Salpetersaures Kobaltoxydul, 1) neutrales Salz, $CoO . NO_5 + 6HO$, wird durch Auflösen des Metalls, Oxyduls, Oxydulhydrats oder kohlensauren Oxyduls in verdünnter Salpetersäure und Verdunsten der karmoisinrothen Lösung bis zur Bildung von Krystallen erhalten.

Die an der Luft zerfliesslichen, nach Millon 5 Aeq. Wasser enthaltenden Krystalle bilden rothe prismatische Säulen (nach Marignac monoklinometrisch), welche schon unter 100° C. schmelzen, stärker erhitzt Wasser abgeben, während die zuerst violettrothe Flüssigkeit sich grün färbt, und hinterlassen endlich unter lebhaftem Aufwallen und Bildung von Untersalpetersäuredämpfen schwarzes Oxyd. Schriftzüge, die mit der Lösung auf Papier gemacht werden, sind bei gewöhnlicher Temperatur unsichtbar, beim gelinden Erwärmen erscheinen sie pfirsichblüthroth, bei stärkerem Erhitzen färben sie sich dauernd braun (sympathetische Dinte).

2) Basisches Salz, $6CoO . NO_5 + 5HO$, entsteht als blauer Niederschlag, wenn eine ausgekochte Lösung von einfach-salpetersaurem Kobaltoxydul bei völlig abgehaltener Luft mit überschüssigen Am-

moniak gefällt wird. Beim geringsten Luftzutritt wird der Niederschlag schnell grasgrün und löst sich allmälig wieder in der Flüssigkeit; der bei abgehaltener Luft entstandene Niederschlag, mehrere Male durch Schütteln mit ausgekochtem Wasser gewaschen und schnell zwischen Fliesspapier ausgepresst, trocknet zu einem grasgrünen Pulver ein. Dieses Pulver färbt sich beim Erwärmen dunkler und giebt Wasser aus, hinterlässt beim Behandeln mit kalter Salpetersäure braune Flocken, welche sich erst beim Erwärmen lösen, und bräunt sich mit kochendem Kali, indem Salpetersäure entzogen wird. Wird der grüne Niederschlag frisch gefällt unter Wasser der Luft ausgesetzt, so entsteht gelbes Kobaltoxydoxydulhydrat, während das Wasser sich durch die Aufnahme von einfach-salpetersaurem Kobaltoxydul röthet (Winkelblech).

Der blaue Niederschlag ist als das reine basische Salz zu betrachten, der grüne enthält wohl etwas Kobaltoxydoxydulhydrat beigemengt.

Salpetersaures Kobaltoxydul-Ammoniak entsteht durch Versetzen des einfach-salpetersauren Kobaltoxyduls (überschüssige Säure enthaltend?) mit Ammoniak. Bildet luftbeständige rosenrothe Würfel und den Krystallen des Kochsalzes ähnliche trichterförmige Gestalten von urinösem Geschmack, welche sich im glühenden Tiegel wie salpetersaures Ammoniak entzünden (Thénard).

Salpetersaures Kupferoxyd: $CuO.NO_5$. Man löst metallisches Kupfer, Kupferoxyd oder kohlensaures Salz in verdünnter Salpetersäure. Die Lösung ist anfangs grün (wohl durch einen Gehalt von salpetrigsaurem Kupferoxyd) und bläut sich erst nach längerem Stehen. Aus der blauen Lösung schiesst das Salz bei einer Temperatur, die nicht unter 20°C. liegen darf, in dunkelblauen säulenförmigen Krystallen an, welche nach Graham und Gladstone 3 Aeq., nach Gerhardt 4 Aeq. Wasser enthalten, bei niedriger Temperatur bilden sich hellblaue Säulen mit 6 Aeq. Krystallwasser, welche im Vacuum über Schwefelsäure verwittern, bis sie 3 Aeq. Wasser verloren haben; sie schmecken ätzend metallisch und wirken auf die Haut zerstörend ein. Dieselben schmelzen schon bei 18°C. und gehen in das Salz mit 3 Aeq. Wasser über. Die prismatischen Krystalle zerfallen schon bei 65°C. in freie Säure und ein basisches Salz:

$$3\,(CuO.NO_5 + 3HO) \text{ geben } 3\,CuO.NO_5 + HO + 2\,(NO_5.4HO)$$
(Graham).

Auf glühender Kohle verpuffen die Krystalle schwach, stärker mit Phosphor unter dem Hammer; ihr Pulver wird mit einer zuweilen bis zum Funkensprühen sich steigernden Erhitzung zersetzt, wenn es mit Stanniol umwickelt wird; wird Papier mit einer Lösung des Salzes getränkt, so entzündet es sich nach dem Trocknen weit unter der Glühhitze; wird die Lösung mit salpetersaurem Ammoniak versetzt und abgedampft, so zersetzt sie sich bei einer gewissen Concentration mit heftiger Verpuffung. Die Krystalle werden an der Luft leicht feucht, sind in Wasser und Weingeist leicht löslich; auch mässig starke Salpetersäure löst sie, doch wird aus einer sehr concentrirten wässerigen Lösung das Salz durch Salpetersäure von 1,522 als Krystallpulver abgeschieden.

Basisches Salz, $4\,CuO.NO_5 + 3HO$ (Gerhardt); $3\,CuO.NO_5 + HO$ (Graham), bildet sich aus dem neutralen Salz, wenn dasselbe gelinde erhitzt wird (innerhalb der Temperaturen von 66° bis

300° C.), oder durch Kochen einer Lösung desselben mit Kupfer, Kupferoxydhydrat, oder nach Zusatz von wenig Alkali (Kali oder Ammoniakflüssigkeit). Es entsteht auch, wenn Kupferoxyd mit der concentrirten Salpetersäure übergossen wird, selbst bei einem Ueberschuss an Säure. Es stellt ein grünes, in Wasser unlösliches, in Säuren lösliches Pulver dar, welches in der Hitze zu schwarzem Oxyd wird, jedoch die Hitze des schmelzenden Bleies fast ohne Zersetzung ertragen kann; mit Kalilauge gekocht, liefert es, nach Proust, schwarzes Oxyd.

Salpetersaures Kupferoxyd-Ammoniak, $CuO.NO_5 + 2H_3N$, als Cupraminsalz ist die Formel $= N Cu H_3O.NO_5 + H_3N$, wird erhalten, indem man salpetersaures Kupferoxyd mit Ammoniak übersättigt (Newman), oder indem man durch die heisse gesättigte Lösung des salpetersauren Kupferoxyds Ammoniakgas bis zum Wiederauflösen des entstandenen Niederschlags leitet und zum Krystallisiren erkalten lässt (Kane), oder endlich, indem man unter eine Glocke eine Schale mit Ammoniakflüssigkeit und eine andere mit einer concentrirten salpetersauren Kupferoxydlösung stellt, in letzterer bildet sich das Krystallpulver, was durch Umkrystallisiren in deutlichen Krystallen zu erhalten ist (Berzelius).

Es bildet nach Newman blaue Krystalle, nach Kane durcheinandergewachsene Nadeln, nach Marignac rhombische Krystalle mit den vorherrschenden Flächen $\infty P . \infty \bar{P} \infty . \breve{P} \infty$, und den Winkeln $\infty P : \infty P = 122^0 35'$; $\breve{P} \infty : \breve{P} \infty$ an der Hauptachse $= 115^0 10'$; häufig findet Zwillingsbildung statt mit $\infty \bar{P} \infty$ als Zusammensetzungsflächen. Es ist in Wasser leicht löslich, durch wenig Säure wird daraus basisch-salpetersaures Kupferoxyd gefällt. Beim Erhitzen entwickelt es Spuren von Ammoniak, aber wenn es gut getrocknet war, kein Wasser, allmälig zeigt die Masse kleine Punkte von schwarzem Kupferoxyd, geräth in Fluss und verzischt bei stärkerm Erhitzen heftig, indem sich eine Wolke von gasigen Materien bildet.

Salpetersaures Kupferoxyd-Ammoniumoxyd, $CuO.NO_5 + NH_4O.NO_5$, bildet ein in Wasser sehr leicht lösliches krystallisirendes Salz. Wird eine Lösung desselben zuweit eingedampft, so erfolgt eine lebhafte Zersetzung unter Explosion (selbst wenn es mit anderen Salzen gemengt ist) wobei das Gefäss zertrümmert wird [1]).

Salpetersaure Lanthanerde, bildet, nach Mosander, aus einer syrupdicken Lösung anschiessend, grosse prismatische Krystalle, welche an der Luft zerfliessen und in Wasser und Weingeist leicht löslich sind. Wird das Wasser äusserst vorsichtig durch Trocknen aus den Krystallen entfernt, so kann man das zurückbleibende wasserfreie Salz ohne dass es Zersetzung erleidet schmelzen; steigert man aber die Temperatur über den Schmelzpunkt hinaus, so geht etwas Salpetersäure weg und das zurückbleibende basische Salz zerfällt nach dem Erstarren unter Decrepitation in ein voluminöses Pulver. Wird die Temperatur bis zur Glühhitze gesteigert, so wird das Salz vollständig zerlegt, alle Säure wird ausgetrieben und es bleibt Oxyd zurück.

Salpetersaures Lithion: $LiO.NO_5$ oder $LiO.NO_5 + 5HO$ (Troost). Das Salz krystallisirt bei 15° C. wasserfrei in rhombischen, dem Kalisalpeter ähnlichen Prismen von 2,334 specif. Gewicht nach

---

[1]) Berzelius, Lehrbuch Bd. IV, S. 565.

Kremers [1]); nach Troost [2]) in rhomboëdrischen Krystallen von 2,442 specif. Gewicht. Unter 10° C. krystallisirt das wasserhaltende Salz $LiO . NO_5 + 5$ aq. in zerfliesslichen dünnen Prismen. Das Salz ist leicht in Wasser wie in Weingeist löslich, die Lösung schmeckt salpeterähnlich, jedoch sehr stechend; das wasserhaltende Salz ist sehr zerfliesslich. Das Salz bildet leicht übersättigte Lösungen; bei + 1° C. erstarren solche Lösungen und es bilden sich oft feine Nadeln, wobei die Temperatur der Salzlösung auf 27° C. stieg (Kremers).

Salpetersaure Magnesia, $MgO . NO_5 + 6 HO$, findet sich in der Mutterlauge der Salpeterplantagen; Berzelius hat dieselbe auch in dem Stockholmer Brunnenwasser nachgewiesen.

Zur Darstellung derselben neutralisirt man Salpetersäure mit *Magnesia alba* und verdampft die Lösung bis zur Krystallisation. Aus der concentrirten Lösung schiessen rhombische Säulen und Nadeln (nach Marignac monoklinometrisch) von scharf bitterem Geschmack an, die die Zusammensetzung $MgO . NO_5 + 6 HO$ besitzen. Sie zerfliessen rasch an der Luft, lösen sich in ½ Thl. kaltem Wasser und in 9 Thln. kaltem Alkohol von 0,840 specif. Gewicht, schwieriger lösen sie sich in absolutem Alkohol. Ueber Schwefelsäure verlieren die Krystalle 4 Aeq. Wasser; beim Erhitzen schmelzen sie und bei der Schmelzhitze des Bleies gehen 34,02 bis 34,26 Proc. oder 5 Aeq. Wasser weg (Graham, Chodnew). Das zurückbleibende Salz $MgO . NO_5 + HO$ kann, nach den Beobachtungen von Graham, geschmolzen werden, ohne dass es sich zersetzt. Dieses eine Wasseräquivalent ist, nach ihm, zur Existenz des Salzes nothwendig. Das letzte Aequivalent Wasser wird erst bei höherer Temperatur entlassen, mit ihm geht aber auch etwas Salpetersäure weg und der Rückstand enthält dann nach dessen Versuchen neben neutralem wasserfreien Magnesiasalz, noch ein unlösliches basisches Salz von der Zusammensetzung $3 MgO . NO_5$. Einbrodt bezweifelt dagegen die Existenz des einfach gewässerten Salzes $MgO . NO_5 + HO$, da er fand, dass bei dem Erhitzen des krystallisirten Salzes $MgO . NO_5 + 6 HO$ schon vor dem Entweichen des fünften Aequivalents Wassers Salpetersäure weggeht.

Nach Graham giebt die salpetersaure Magnesia mit Alkohol ein Alkoholat, Chodnew [3]) erhielt dasselbe, indem er entwässerte salpetersaure Magnesia in Alkohol von 0,795 specif. Gewicht bei 20° C. löste, die Lösung bis zum Sieden erhitzte, heiss filtrirte und in einem verschlossenen Gefässe erkalten liess. Nach ihm bildet es eine weisse margarinähnliche, in der Wärme schmelzbare Masse, welche zwischen Fliesspapier möglichst ausgepresst die Zusammensetzung $MgO . NO_5 + 3 C_4H_6O_2$ besass. Einbrodt [4]) konnte dieses Alkoholat indess nicht erhalten, er erhielt stets aus der Lösung in Alkohol wieder das wasserhaltige Salz.

Salpetersaures Magnesia-Ammoniumoxyd. Die Lösungen der salpetersauren Magnesia und des salpetersauren Ammoniumoxyds setzen nach dem Mischen bald feine Nadeln von schwach bitterem Geschmack ab. Dieselben werden an der Luft feucht, lösen sich in 10 Thln. Wasser von 12°,5 C. in weniger heissem; wird die Lösung mit Bitter-

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. XCII, S. 520; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIII, S. 251.
[2]) Annal. de chim. et phys. [3.] T. LI, p. 134. — [3]) Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1849, S. 409. — [4]) Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1847 u. 1848, S. 684.

erde gekocht, so entwickelt sich Ammoniak (Fourcroy). Bei raschem Erhitzen entzünden sich die Krystalle, bei langsamem schmelzen sie unter Entwickelung von Sauerstoffgas, Stickgas, Untersalpetersäure und Wasser, indem Bittererde zurückbleibt. Nach Pfaff scheinen dieselben auf 1 Aeq. salpetersaures Ammoniak 2 Aeq. salpetersaure Bittererde zu enthalten. Die Verbindung konnte weder von Graham noch von Chodnew erhalten werden, indem aus der Lösung jedes der beiden einfachen Salze für sich anschoss.

Salpetersaures Manganoxydul: $MnO.NO_5 + 6HO$. Das Salz krystallisirt schwierig aus der durch Auflösen von kohlensaurem Salz in Salpetersäure erhaltenen Lösung. Die so erhaltenen Krystalle stellen weisse, der Länge nach gestreifte Nadeln dar, welche, nach Millon, 6 Aeq. Wasser enthalten, in der Luft leicht zerfliessen und auch in Weingeist löslich sind. Wird die wässerige Lösung zur Trockne eingedampft, so färbt sie sich schwarz, indem sich Superoxyd ausscheidet; wird der Rückstand weiter erhitzt, so bläht er sich stark auf, stösst rothe Dämpfe aus und hinterlässt je nach der Temperatur Superoxyd, Oxyd oder Oxyduloxyd.

Salpetersaures Methyloxyd: $C_2H_3O.NO_5$. Das salpetersaure Methyloxyd kann nicht durch Behandlung von Methyloxydhydrat mit Salpetersäure dargestellt werden, da diese zu heftig einwirkt und sich vorzugsweise Ameisensäure bildet. Am besten stellt man es durch Behandlung von Salpeter mit einer Mischung von Schwefelsäure und Holzgeist dar. Zu diesem Zweck kitte man den Hals einer grossen Retorte luftdicht in eine tubulirte Vorlage, die wieder in Verbindung steht mit einem, Salzwasser enthaltenden, gut abgekühlten Glase, aus welchem die nicht condensirten Gase weiter, am besten in einen gut ziehenden Schornstein, abgeleitet werden können. Man bringe nun in die Retorte etwa 50 Grm. gepulverten Salpeter und hierauf eine unmittelbar vorher gemachte noch warme Mischung von 100 Grm. Schwefelsäure und 50 Grm. Holzgeist. Die Reaction ist so lebhaft, dass ein weiteres Erwärmen nicht nöthig ist. Man erhält unter beständigem Sieden der Mischung eine von nur wenig rothen Dämpfen begleitete schwere ätherartige Flüssigkeit, welche sich theils in der Vorlage, theils in dem kalt gehaltenen Gefässe ansammelt. Nachdem die Einwirkung aufgehört, giesse man den Inhalt der Vorlage in das Salzwasser enthaltende Gefäss, in welchem sich dann auf dem Boden eine dicke ölartige Schicht von salpetersaurem Methyloxyd ansammelt. Man entfernt die darüber stehende wässerige Schicht durch Abgiessen und destillire die Aetherart zur weiteren Reinigung von Wasser und Säure wiederholt über einem Gemisch aus Chlorcalcium und Bleioxyd aus dem Wasserbade. Was bei 66° C. übergeht, ist das reine salpetersaure Methyloxyd. Es bildet eine farblose, schwach ätherisch riechende, mit Wasser wenig mischbare, in Alkohol und Holzgeist leicht lösliche, mit gelber Farbe brennende, beim Entzünden schwach detonirende Flüssigkeit von 1,182 specif. Gewicht bei 20° C., das seines Dampfes 2,64 (Dumas, Péligot). Sein Siedepunkt liegt bei 60° C. und es destillirt dann unverändert über, wird sein Dampf bis zu 150° C. erhitzt, so erfolgt eine heftige Explosion. Mit alkoholischer Kalilauge zerfällt es beim Erwärmen in salpetersaures Kali und Holzgeist.

Salpetersaures Molybdänoxyd, bildet sich sowohl wenn Salpetersäure mit dem Hydrate des Oxyds gesättigt wird, als auch wenn

Molybdän mit verdünnter Salpetersäure digerirt wird. Die so erhaltene rothbraune Auflösung lässt sich nur bis zu einem gewissen Punkte eindampfen, versucht man das Salz in fester Gestalt daraus zu gewinnen, so fängt die Lösung an sich zu bläuen, dann beim Eintrocknen farblos zu werden, indem Stickoxydgas weggeht und auf Kosten der Salpetersäure zurückbleibende Molybdänsäure entsteht.

Salpetersaures Molybdänoxydul. Durch Auflösen des feuchten oder im luftleeren Raume getrockneten Molybdänoxydulhydrats in verdünnter Salpetersäure wird eine dunkle Lösung erhalten, die bald ins Purpurfarbene übergeht. Wird die Säure mit feuchtem Hydrat im Ueberschuss gesättigt, so bildet sich ein basisches Salz. Beide Salze sind jedoch nicht beständig, sie entfärben sich bald, indem das Oxydul durch die Säure zu Molybdänsäure oxydirt wird (Berzelius).

Salpetersaures Natron, kubischer Salpeter, Chilisalpeter: $NaO . NO_5$. Dieses, jetzt im Handel unter dem Namen Chilisalpeter bekannte Salz findet sich unrein in einer 2 bis 3 Fuss dicken Schicht in dem Districte Atacama in Peru (nahe der Grenze von Chili), einer unfruchtbaren Gegend, in der höchst selten Regenschauer auftreten. Es wird hier gewonnen und durch Umkrystallisiren [1]) etwas gereinigt, wonach es als roher Chilisalpeter über Lima nach Europa gebracht wird.

Der käufliche rohe Natronsalpeter ist eine bräunliche, schmutzig aussehende, aus abgerundeten Krystallkörnern bestehende oft feuchte Salzmasse, welche verschiedene Mengen salpetersaures Natron enthält, wie nachstehende Analysen zeigen.

	Hoffstetter	Lecanu	Wittstein	O. Schmidt
Salpeters. Natron . .	94,29	96,70	99,63	91,4
Salpeters. Kali	0,43	—	—	—
Salpeters. Magnesia . .	0,86	—	—	0,8
Salpeters. Kalk	—	Spur	Spur	Spuren
Chlornatrium	0,99	1,30	0,37	2,6
Schwefels. Kali od. Natron	0,24	Spur	—	1,1
Wasser	1,99	2,00	—	} 4,1
Unlösliche Theile . .	0,20	—	—	

In neuerer Zeit enthält der im Handel vorkommende Chilisalpeter wohl nicht mehr als 90 bis 92 Proc. salpetersaures Natron. Ausser den angegebenen Salzen enthält er immer kleine Mengen Jodnatrium und jodsaures Natron. Da das salpetersaure Natron sehr leicht löslich ist, so kann aus dem Chilisalpeter durch Umkrystallisiren nicht leicht ein chlorfreies Salz dargestellt werden. Daher kommt es, dass der gegenwärtig durch den Handel bezogene Chilisalpeter, ungeachtet er bereits an Ort und Stelle eine erste, so wie in Europa eine zweite Reinigung erfahren hat, fast immer ungefähr noch 2 Proc. Chlornatrium enthält. Nach der Methode, die Grote zur Reinigung des Salpeters anwendet, kann man auch hier ein reines Salz erzielen. Der pulverisirte Chilisalpeter wird in einer Porcellanschale mit etwas Salpetersäure besprengt und unter Umrühren einige Zeit damit erwärmt. Alle Chloride

---

[1]) Die hier abfallende Mutterlauge von 1,386 specif. Gewicht enthält nach Reichardt in 100 Thln. (Arch. d. Pharm. Bd. CXLVI, S. 134; Chem. Centralbl. 1858, S. 888) 23,3 salpetersaures Natron; 2,2 schwefelsaure Magnesia; 1,1 Chlormagnesium, 8,6 Chlornatrium, 0,44 jodsaures Natron und 63,3 Wasser.

werden hierdurch vollständig zersetzt und man erhält durch Auflösen und Krystallisiren ein vollkommen gereinigtes Salz. Soll es als Medicament benützt werden, so stellt man sich das reine Salz am besten durch Neutralisation von Salpetersäure mit reinem kohlensauren Natron dar.

Das salpetersaure Natron krystallisirt im drei- und dreigliedrigen System, gewöhnlich bildet es stumpfe Rhomboëder, die bei flüchtigem Anblick würfelähnlich sind (daher sein Name cubischer Salpeter), sein specifisches Gewicht beträgt 2,20 (Kopp) bis 2,2256 (Karsten). Aus feuchter Luft zieht es Wasser an und wird feucht, in mit Wasserdampf gesättigter Atmosphäre zerfliesst es vollständig (Brandes); in Wasser ist es unter starker Kälteerzeugung löslich. 1 Thl. Salz bedarf zu seiner Auflösung bei 0^0 nur 1,25 Thl. Wasser (Marx), bei $18^0,75$ C. löst sich 1 Thl. in 1,136 Thln. (Karsten), bei $18^0,5$ C. in 1,14 Thln. Wasser (Kopp), die gesättigte Lösung siedet, nach Kremers, bei 122^0 C. Mässig erhitzt, schmilzt es (nach Person bei 310^0 C.) und gesteht beim Erkalten (nach Schafgotsch bei 313^0 C.) zu einer weissen Masse, in der Glühhitze verhält es sich wie Salpeter. Mit brennbaren Substanzen, z. B. Kohle, gemengt, verpufft es langsamer als das Kalisalz; deshalb und weil es hygroskopisch, kann es nicht statt des Kalisalpeters zur Schiesspulverbereitung angewandt werden (vergl. Salpeter).

Man bedient sich des Natronsalpeters zur Darstellung von Salpetersäure und in neuerer Zeit wohl zur Fabrication von Kalisalpeter (s. S. 119).

Salpetersaures Nickeloxydul: $NiO . NO_5 + 6 HO$. Aus der Auflösung des Nickels oder Nickeloxyduls in Salpetersäure wird dieses Salz durch Abdampfen in smaragdgrünen, achtseitigen Säulen erhalten (Tupputi), die nach Marignac monoklinometrisch sind, in trockener Luft verwittern und bei feuchter Witterung zerfliessen. Dieselben sind in 2 Thln. kaltem Wasser löslich, werden auch von Alkohol aufgenommen; beim Erhitzen liefern sie zuerst ein gelbliches basisches Salz und bei erhöhter Temperatur Oxyd und zuletzt wieder Oxydul.

Das basische Salz, durch Erhitzen des neutralen dargestellt, ist ein gelbgrünes, in Wasser unlösliches Pulver.

Salpetersaures Nickeloxydul-Ammoniak: $NiO . NO_5 + 2 H_3N + HO$ ($+ 2 HO$ nach Laurent). Bereitet man eine warme, concentrirte Auflösung von salpetersaurem Nickeloxydul in Ammoniakflüssigkeit, so giebt dieselbe beim Erkalten grosse blaue Octaëder oder Octaëder mit abgestumpften Ecken. Dieselben zerfallen allmälig an der Luft, indem sie Ammoniak entlassen, zu einem blauweissen Pulver, welches an feuchter Luft zum Theil zerfliesst, sie sind in Wasser leicht löslich, die Auflösung wird aber beim Kochen unter Ausgabe von Ammoniak zersetzt, beim Erhitzen schmelzen dieselben und werden dann zersetzt, an der Luft auf Platinblech schnell erhitzt, verbrennen sie unter ziemlich starkem Verpuffen.

Das salpetersaure Nickeloxydul-Ammoniak giebt mit Nickelchlorür-Ammoniak eine in ziemlich grossen, azurblauen Octaëdern krystallisirende Doppelverbindung, nach Schwarz[1]) $2 (NiO . NO_5 . HO . 2 NH_3) + (NiCl . NH_3) + 3 HO$.

Salpetersaures Osmiumoxydul: $OsO . NO_5$. Das Oxydulhydrat

[1]) Pharm. Centralbl. 1851, S. 95.

ist mit grüner Farbe in kalter Salpetersäure auflöslich, die gesättigte Lösung trocknet beim Verdunsten zu einem grünen durchsichtigen Firniss ein (Berzelius).

Salpetersaures Palladiumoxydul: $PdO . NO_5$. Das Palladium wird von Salpetersäure in der Kälte langsam ohne Entwickelung von Stickoxydgas aufgelöst, indem die Flüssigkeit sich mit salpetriger Säure beladet, in der Wärme erfolgt die Lösung schneller unter Entwickelung von Stickoxydgas. Wird die zur Syrupdicke abgedampfte braune Lösung im Exsiccator weiter abgedunstet, so bilden sich lange, schmale, rhombische Prismen von braungelber Farbe, die so zerfliesslich sind, dass sich ihr Wassergehalt nicht bestimmen lässt (Kane). Aus der verdünnten Lösung fällt nach und nach alles Palladium als basisches Salz heraus. Dampft man die Lösung bei 100° bis 120° C. ein, so ist fast alles in basisches Salz verwandelt. Wird dieselbe bei einer niederen Temperatur abgedampft und das zurückbleibende Salz mit Wasser behandelt, so erhält man eine trübe Lösung und einen basischen Rückstand. Dieses basische Salz geht, nach Fischer, bei 120° bis 130°C. fast ganz in Oxydul über. Kane giebt für die durch Wasser oder durch eine geringe Menge Kali aus dem neutralen Salz gefällte basische Verbindung die Zusammensetzung $4 PdO . NO_5 + 4 HO$.

Die Verbindungen von Salpetersäure mit Palladiumoxydul und Ammoniak s. unter Palladiumbasen Bd. VI, S. 10.

Salpetersaures Platinoxyd: $PtO_2 . 2 NO_5$. Kann durch Auflösen des Oxydhydrates in Salpetersäure erhalten werden; am besten stellt man es jedoch dadurch dar, dass man schwefelsaures Platinoxyd durch die genau entsprechende Menge salpetersauren Baryts zersetzt und filtrirt, oder indem man Platinchlorid so lange mit Salpeter versetzt, als sich noch ein Niederschlag bildet, wobei ein Drittel des Platins als Oxyd mit der Salpetersäure sich verbindet. Die abgegossene dunkelbraune Flüssigkeit liefert beim Abdampfen zuerst eine honigdicke Masse, die zur Trockne verdampft, sich nur theilweise in Wasser unter Zurücklassung eines basischen Salzes löst (Berzelius).

Salpetersaures Platinoxyd-Ammoniak. Verschiedene Platinbasen können der empirischen Zusammensetzung nach als die Elemente von Platinoxyd oder Platinoxydul mit Salpetersäure und Ammoniak enthaltend angesehen werden (s. Bd. VI, S. 548).

Salpetersaures Platinoxyd-Kali. Beim Zusatz von kaustischem Kali zu einer Lösung von salpetersaurem Platinoxyd scheidet sich zuerst die Hälfte der Base als Hydrat, und hierauf die zweite Hälfte als ein basisches Doppelsalz ab, welches eine viel hellere Farbe besitzt als das Hydrat (Berzelius).

Salpetersaures Platinoxyd-Natron ist nicht in fester Form bekannt; eine Lösung desselben erhält man, nach Döbereiner, dadurch, dass man das entsprechende Doppelchlorür bei einer unter dem Glühpunkt liegenden Temperatur mit Natronhydrat zersetzt, das Kochsalz durch Wasser auszieht und das zurückbleibende Platinoxyd-Natron mit Salpetersäure behandelt. Die Auflösung geht gut von Statten und man erhält eine dunkelgelbe Flüssigkeit, die salpetersaures Silberoxyd mit gelber Farbe fällt; der Niederschlag ist in Salpetersäure löslich. Die Zusammensetzung ist nicht bekannt (Berzelius Lehrbuch Bd. IV, S. 675).

Salpetersaures Platinoxydul. Das Platinoxydulhydrat löst sich in verdünnter farbloser Salpetersäure mit grünbrauner Farbe auf.

Die Lösung trocknet zu einer honigdicken, grünlich dunkelbraunen Masse ein, in welcher sich allmälig auf Kosten der Säure Oxyd bildet, wenn ein kleiner Ueberschuss desselben vorhanden war (Berzelius).

Salpetersaures Quecksilberoxyd: $HgO.NO_5 + 2HO$. Wird Quecksilberoxyd in überschüssiger Salpetersäure gelöst und die Lösung bei gelinder Wärme verdampft, so erhält man eine syrupartige Flüssigkeit, deren Zusammensetzung nach einigen Monaten constant ist. Dieses syrupartige Salz, über Schwefelsäure weiter abgedunstet, liefert voluminöse Krystalle eines zweiten neutralen Salzes $= 2(HgO.NO_5) + HO$. Dieselben zerfliessen und geben auch leicht etwas Säure ab, weshalb sie nur schwer von constanter Zusammensetzung zu erhalten sind. Das Salz wird in Form einer krystallinisch breiartigen Masse erhalten, wenn man das syrupartige Salz mit rauchender Salpetersäure versetzt (Millon).

Ditten[1]) erhielt aus einer möglichst neutralen concentrirten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd durch Abkühlung bis zu — 15° C. grosse farblose rhombische Tafeln mit Winkeln von etwa 67°, welche bei + 6°,6 C. schmolzen und die Zusammensetzung $HgO.NO_5 + 8HO$ besassen. Aus der durch Schmelzen dieser Verbindung erhaltenen klaren Flüssigkeit scheidet sich das basische Salz $2HgO.NO_5 + 3HO$ in kurzen farblosen Krystallnadeln ab, die an der Luft undurchsichtig und auf Zusatz von Wasser weiss gefärbt wurden; sie sind, nach Marignac, rhombische Tafeln. Ist bei dem Auflösen des Quecksilberoxyds in Salpetersäure ein Ueberschuss von Quecksilberoxyd vorhanden, so setzt sich allmälig aus der Lösung in nadelförmigen Krystallen das basische Salz $2HgO.NO_5 + HO$ ab. Bei der Anwendung von concentrirter Salpetersäure bildet sich zugleich neutrales Salz und die Krystalle werden zerfliesslich.

Alle diese Salze werden durch Wasser in der Weise zersetzt, dass sich zunächst ein weisses pulveriges Salz abscheidet, welches sich dann röthlich färbt, und zuletzt bleibt nur reines Quecksilberoxyd. Diese weisse pulverige Masse ist ein basisches Salz von der Zusammensetzung $3HgO.NO_5 + HO$ und entsteht auch, wenn man die oben erwähnten Salze durch Erhitzen in eine weisse Masse verwandelt und diese dann gepulvert ungefähr 7- bis 8mal mit kaltem Wasser auswäscht. Bei ungefähr 120° C. fängt das basische Salz an Wasser abzugeben und bei 250° C. beginnt die Entwickelung salpetriger Dämpfe.

Bei der Behandlung von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit Ammoniak entstehen basische Verbindungen, welche zum Theil eine wenig constante Zusammensetzung zeigen; in diesen verschiedenen Niederschlägen ist die Base Mercuramin (s. Bd. VI, S. 761.)

Salpetersaures Quecksilberoxyd-Cyanid: $HgO.NO_5 + HgCy + 2HO$. Dasselbe entsteht, nach Desfosses, wenn eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit Cyankalium vermischt und die Flüssigkeit stehen gelassen wird. Es krystallisirt in weissen, glimmerähnlichen Schuppen. Johnston erhielt durch Auflösen des Quecksilberoxydcyanids in sehr verdünnter Salpetersäure und Verdampfen der Lösung farblose Säulen, Tafeln und Schuppen, die bis zu

---

[1]) Das chem. Labor. d. Univers. Christiana und die darin ausgeführten Untersuchungen (Christiana 1854, S. 80.); Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1854, S. 366.

100° C. erhitzt werden konnten ohne etwas zu verlieren, bei höherer Temperatur aber zersetzt wurden.

Salpetersaures Quecksilberoxyd-Jodid: $HgO.NO_5 + HgI$ (Louville, Riegel), $2(HgO.NO_5) + HgI$ (Preuss). Wird Quecksilberjodid in einer kochenden Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd gelöst und zum Krystallisiren erkalten gelassen (Preuss), oder wird Quecksilberjodür oder Jodid in heisser Salpetersäure gelöst (Louville, Riegel), so erhält man weisse perlmutterglänzende Schuppen und Nadeln, welche von Wasser und Weingeist (selbst bei der Concentration von 40° B. oder 0,82 specif. Gewicht) zersetzt werden.

Eine zweite Verbindung von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit Jodquecksilber, $HgO.NO_5 + 2HgI$ (Riegel), erhält man, nach Liebig, in kleinen rothen Krystallen, wenn man eine kochende Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit halb soviel Jodkalium, als zur vollständigen Ausscheidung von Quecksilberjodid erforderlich ist, versetzt. Aus der von diesen Krystallen abfiltrirten, mit etwas Salpetersäure versetzten und in der Wärme mit Quecksilberjodid gesättigten Lösung wurden nach mehrtägigem Stehen weisse seidenglänzende Nadeln, $2(HgO.NO_5) + 3HgI$ erhalten.

Alle diese Verbindungen werden durch Wasser so zersetzt, dass sich Quecksilberjodid ausscheidet und salpetersaures Quecksilberoxyd in Lösung geht. Beim Erhitzen schmelzen sie, geben salpetrige Säure und ein Sublimat von Jodquecksilber, während Quecksilberoxyd zurückbleibt.

Salpetersaures Quecksilberoxyd-Silberjodid: $2(HgO.NO_5) + 2AgI + HO$. Dasselbe schiesst aus der Lösung des Jodsilbers in einer heissen salpetersauren Quecksilberoxydlösung in feinen Nadeln an, welche durch Wasser zersetzt werden[1]).

Salpetersaures Quecksilberoxyd-Phosphorquecksilber: $3(2HgO.NO_5) + Hg_3P$. Die Verbindung entsteht, wenn Phosphorwasserstoffgas durch eine verdünnte saure salpetersaure Quecksilberoxydlösung geleitet wird. Die ersten Gasblasen bewirken einen gelblichen Niederschlag, der jedoch bald weiss wird; der Niederschlag ist auf einem Filter zu sammeln, mit kaltem Wasser auszuwaschen und im Vacuum zu trocknen. Man erhält so ein gelbes Pulver, was aber an der Luft durch Aufnahme von Wasser wieder weiss wird. Es ist besonders ausgezeichnet durch seine explosiven Eigenschaften. Ein erbsengrosses Stück desselben verpufft mit der Heftigkeit eines Pistolenschusses beim gelinden Erwärmen, weniger heftig ist die Explosion durch Stoss. Auch in trockenem Chlorgas verpufft es, wohl in Folge der Wärmeentwickelung. Die in Wasser vertheilte Verbindung löst sich in zersetzter Gestalt ruhig beim Durchleiten von Chlorgas auf (H. Rose).

Salpetersaures Quecksilberoxyd-Schwefelquecksilber: $HgO.NO_5 + 2HgS$. Schwefelwasserstoffgas in unzureichender Menge durch eine salpetersaure Quecksilberoxydlösung geleitet, erzeugt einen weissen Niederschlag, der mit kaltem Wasser nicht zu lange ausgewaschen und dann getrocknet werden muss. Wird das Auswaschen zu lange fortgesetzt, so tritt durch anfangende Zersetzung gelbliche Färbung ein. In Wasser vertheilt, wird derselbe durch eingeleiteten

---

[1]) Preuss, Annal. d. Pharm. Bd. XXIX, S. 328.

Schwefelwasserstoff völlig in Schwefelquecksilber und Salpetersäure umgewandelt. Mit kaltem, wässerigem kohlensauren Kali oder Natron übergossen, wird er allmälig gelb und dann schwarz, mit einer heissen Lösung übergossen, wird er sogleich schwarz. In heisser Salpetersäure löst er sich unter Zersetzung und Bildung von Schwefelsäure (H. Rose).

Salpetersaures und phosphorsaures Quecksilberoxyd. Nach Gerhardt [1]) bildet sich ein Doppelsalz von salpetersaurem und phosphorsaurem Quecksilberoxyd, wenn eine Lösung von phosphorsaurem Natron mit überschüssigem salpetersauren Quecksilberoxyd gemischt wird.

Salpetersaures Quecksilberoxyd-oxydul, basisches: $Hg_2O . 2HgO . NO_5$. Salpetersaures Quecksilberoxydul nimmt bei längerem Aufbewahren Sauerstoff auf und es bildet sich ein basisches Oxyduloxydsalz. Dasselbe wird auch stets erhalten, wenn 1 Thl. Quecksilber mit $1^1/_2$ Thl. Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht bis zur vollständigen Auflösung des Quecksilbers gekocht wird. Schon während des Kochens beginnt die Ablagerung unseres Salzes, zuletzt endlich fällt zugleich weisses basisches Oxydulsalz nieder (Wittstock). Nach Gerhardt [2]) ist auch das hellgelbe Salz, welches die heisseren Theile der Wandungen des Gefässes bedeckt, worin man salpetersaures Quecksilberoxydul abdampft, dieses Oxydoxydulsalz, und derselbe erhielt es auch beim Schmelzen des einfach-salpetersauren Quecksilberoxyduls unter Entweichen von Stickoxydgas.

Salpetersaures Quecksilberoxydul. Wenn überschüssiges Quecksilber längere Zeit der Einwirkung von kalter, mässig starker Salpetersäure ausgesetzt wird, so scheiden sich aus der Lösung Krystalle des neutralen Salzes ab, welche, nach Mitscherlich, Marignac und Gerhardt, die Zusammensetzung $Hg_2O . NO_5 + 2HO$ besitzen. Um jede Einmischung von basischem Salz zu verhindern, empfiehlt Mohr, das Ganze, sobald die Menge der Krystalle sich nicht mehr vermehrt, bis zum Wiederauflösen des gebildeten Salzes zu erwärmen, zu filtriren und dann krystallisiren zu lassen. Auch wenn die Einwirkung der Salpetersäure bei gelinder Wärme stattfindet, erhält man, nach Gerhardt [3]) und Marignac [4]), dasselbe Salz. Man thut gut, die Lösung, sobald die erste heftige Einwirkung schwächer geworden ist, abzugiessen und die noch stark saure Flüssigkeit zur Krystallisation abkühlen zu lassen. Hierbei setzen sich manchmal, nach Gerhardt, statt des neutralen Salzes prismatische Krystalle eines basischen Salzes ab, welche aber bei längerm Verweilen in der sauren Flüssigkeit in neutrales Salz übergehen. Die so erhaltenen Krystalle gehören dem monoklinometrischen Systeme an, sind farblos und verwittern etwas an der Luft. Ihr Pulver wird, nach Marignac, im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure wasserfrei. In wenig Wasser sind sie ohne Zersetzung auflöslich, mit mehr Wasser behandelt, verwandeln sich dieselben aber in basisches Salz, in der Hitze liefern sie Untersalpetersäure-

---

[1]) Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1849, S. 288. — [2]) Ebendaselbst. — [3]) Compt. rend. 1849, p. 225; Jahresber. v. Liebig u. Kopp. 1849, S. 285. — [4]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXVII, p. 315; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXII, S. 55; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1849, S. 285.

dampf und zurückbleibendes Oxyd: $Hg_2O.NO_5 + 2HO = 2(HgO) + NO_4 + 2HO$.

Von basisch-salpetersauren Quecksilberoxydsalzen haben Gerhardt und Marignac die folgenden beschrieben. Die obenerwähnten prismatischen Krystalle, welche, nach Gerhardt, zuweilen aus der Lösung von überschüssigem Quecksilber in erwärmter, verdünnter Salpetersäure entstehen und welche durch Verweilen in der sauren Flüssigkeit in neutrales Salz übergehen, bilden sich, nach Marignac, besonders dann, wenn man die Krystalle des neutralen Salzes zusammen mit der Mutterlauge, aus der sie sich bildeten, und überschüssigem Quecksilber erwärmt und dann durch Abkühlen krystallisiren lässt. (Häufig bildet sich dabei das folgende basische Salz.) Die Krystalle sind prismatisch, gehören dem rhombischen Systeme an, sind farblos, glänzend und verwittern weder an der Luft noch über Schwefelsäure. Obgleich die Analysen von Gerhardt und Marignac übereinstimmen, so haben sie doch verschiedene Formeln dafür berechnet, indem Gerhardt annimmt, die Analyse ergebe einen zu geringen Quecksilbergehalt. Gerhardt nimmt die Formel $3Hg_2O.2NO_5 + HO$ an, während Marignac sie als $4Hg_2O.3NO_5 + HO$ betrachtet.

Gerhardt[1]) stellte ein weiteres basisches Salz dar, nach ihm $2Hg_2O.NO_5 + HO$, nach Marignac, der sehr vollständige Winkelmessungen der Krystalle anstellte, $5Hg_2O.3NO_5 + 2HO$. Er erhielt es, indem er das durch Einwirkung von Untersalpetersäuredämpfen auf Quecksilber erhaltene salpetersaure Quecksilberoxydul mit wenig Wasser anrührte und zum Kochen erhitzte. Dasselbe Salz bildet sich, nach ihm, wenn das neutrale salpetersaure Quecksilberoxydul in Wasser vertheilt und damit bis zum Sieden erhitzt wird. Marignac erhielt dieselbe Verbindung, wenn die Lösung oder die Mutterlauge eines der vorhergehenden Salze mehrere Stunden lang unter Ersetzung des verdampfenden Wassers mit überschüssigem Quecksilber gekocht wurde, oder wenn die Krystalle der vorhergehenden Salze mehrere Stunden lang mit ihrer Mutterlauge und metallischem Quecksilber zusammen stehen gelassen wurden. Die Krystalle sind triklinometrisch, luftbeständig, farblos, hart und glänzend.

Lefort erhielt durch anhaltende Digestion von überschüssigem Quecksilber mit verdünnter Salpetersäure bei 40^0 bis 50^0 C., oder durch Behandeln des zur Trockne verdampften Products der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf überschüssiges Quecksilber mit siedendem Wasser, ein Salz, welches grosse prismatische Krystalle bildet und der Formel $2Hg_2O.NO_5 + 2HO$ entsprach, und wahrscheinlich mit dem oben von Gerhardt und Marignac dargestellten identisch ist.

Durch Einwirkung von kaltem Wasser auf die vorhergehenden Salze erhielten Gerhardt und Marignac ein hellgelbes Pulver und bestätigten für dasselbe die schon von Kane gegebene Formel $2Hg_2O.NO_5 + HO$. Gerhardt betrachtet es deshalb als das triklinometrische Salz im amorphen Zustande.

Ausser diesen Verbindungen hat Mitscherlich noch ein anderes Salz, $3Hg_2O.2NO_5 + 3HO$, beschrieben, welches vielleicht identisch mit dem $3Hg_2O.2NO_5 + HO$ Gerhardt's ist. Mitscherlich erhielt

---

[1]) Compt. rend. T. XXVI, p. 432; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1847 u. 1848, S. 447.

dasselbe, indem er überschüssiges Quecksilber mit kalter verdünnter Salpetersäure längere Zeit hinstellte, bis die zuerst gebildeten Krystalle des einfach-sauren Salzes allmälig gelöst und durch andere ersetzt sind. Krystalle von verschiedener Form, aber derselben Zusammensetzung (die also dimorph sind) bilden sich, nach Mitscherlich, wenn das einfach-saure Salz mit Quecksilberoxydul und etwas Salpetersäure haltendem Wasser erwärmt wird. Man erhält so grosse wasserhelle Säulen, die in wenig Wasser unverändert sich lösen, mit mehr kaltem oder heissem Wasser behandelt, aber zersetzt werden.

Die Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul wird durch Ammoniak gefällt, der Niederschlag von sehr wechselnder Zusammensetzung ist der sogenannte *Mercurius solubilis Hahnemanni* (s. d. Bd. V, S. 193).

Salpetersaurer Quecksilberoxydul-Baryt: $2(BaO.NO_5) + 2Hg_2O.NO_5$. Aus einer Mischung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit salpetersaurem Baryt erhält man, nach Städeler[1]), beim Krystallisiren aus saurer Lösung und Abschluss des Lichts farblose Krystalle, die sich in der sauren Mutterlauge liegend am Lichte schwach gelblich, im trockenen Zustande aber dem Lichte ausgesetzt citronengelb und dann bräunlichgrün färben.

Salpetersaures Quecksilberoxydul-Bleioxyd: $2(PbO.NO_5) + 2Hg_2O.NO_5$ (Städeler). Wird, nach Städeler, eine mässig concentrirte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit einer Lösung von salpetersaurem Bleioxyd versetzt, so scheidet sich alsbald ein weisser, schwerer Niederschlag ab, der aus mikroskopischen Octaëdern mit untergeordneten Würfelflächen besteht und der bei Anwendung verdünnter Lösungen auch allmälig in grösseren diamantglänzenden Krystallen erhalten werden kann. Die Bildung derselben wird durch einen grossen Ueberschuss freier Salpetersäure nicht verhindert. Die Verbindung löst sich beim Kochen mit der sauren Mutterlauge oder mit verdünnter Salpetersäure und krystallisirt beim Erkalten der Lösung unverändert wieder aus, durch reines Wasser aber wird sie schon in der Kälte in salpetersaures Bleioxyd und ein amorphes citronengelbes, beim Erhitzen grünlich werdendes basisches Quecksilbersalz zerlegt.

Die Krystalle sind wie die vorigen, wenn sie aus saurer Lösung und bei Abschluss des Lichts sich bildeten, farblos, am Lichte werden sie in der Mutterlauge liegend ebenfalls schwach gelblich und im trockenen Zustande citronengelb und bräunlichgrün gefärbt.

Salpetersaurer Quecksilberoxydul-Strontian: $2(SrO.NO_5) + 2Hg_2O.NO_5$. Dieses Doppelsalz ist leicht löslich und kann deshalb nur aus sehr concentrirten Lösungen erhalten werden. Am besten stellt man dasselbe dar, indem man in einer gesättigten sauren Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul in der Hitze salpetersauren Strontian und krystallisirtes salpetersaures Quecksilberoxydul löst und erkalten lässt; es scheidet sich zuerst die Doppelverbindung in kleinen Krystallen und später das überschüssige Quecksilbersalz in grossen Tafeln aus, durch Umkrystallisiren aus der Mutterlauge kann die Strontianverbindung in grösseren Krystallen erhalten werden. Das Salz scheint unter gewissen Umständen Krystallwasser aufzunehmen und

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVII, S. 129; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1853, S. 377.

dann in Prismen krystallisiren zu können. Am Licht färbt sich dasselbe sehr bald fleischfarben und dann schmutzigbraun, während die bei Abschluss von Licht erhaltenen Krystalle farblos sind.

Salpetersaures Rhodiumsesquioxydul. Durch Auflösen des Sesquioxyduls oder des Hydrats in Salpetersäure erhält man eine dunkelrothe Lösung; das Salz selbst ist von derselben Farbe und zerfliesst an der Luft (Berzelius).

Salpetersaures Rhodiumsesquioxydul-Natron: $Rh_2O_3 . 3 NO_5 + NaO . NO_5$. Bildet dunkelrothe, im Wasser leicht lösliche, in Alkohol unlösliche Krystalle.

Salpetersaures Silberoxyd, Silbersalpeter. Im geschmolzenen Zustande: *Lapis infernalis*, Höllenstein: $AgO . NO_5$. Das reine metallische Silber löst sich bei niederer Temperatur ohne Aufbrausen in Salpetersäure, indem sich die Flüssigkeit wahrscheinlich in Folge der Bildung von salpetriger Säure blau färbt. In der Wärme wird das Metall rasch unter Entwickelung von Stickoxydgas gelöst; die Lösung enthält reines salpetersaures Silberoxyd neben freier Säure.

Aus kupferhaltigem Silber kann man auf folgende Weise ein reines Salz darstellen. Man löst das kupferhaltige Silber in Salpetersäure bis zur Sättigung derselben auf, schlägt einen Theil der kupferhaltigen Lösung durch Kali nieder, und digerirt den wohlausgewaschenen Niederschlag (Silberoxyd mit Kupferoxyd gemengt) mit dem übrigen Theil der Lösung, welche allmälig ihr Kupferoxyd absetzt und dafür eine äquivalente Menge Silberoxyd auflöst. Die filtrirte farblose Auflösung ist dann kupferfrei und enthält nur reines salpetersaures Silberoxyd. (Da das gefällte Kupferoxyd etwas Silberoxyd enthält, so behandelt man es mit Salzsäure, wobei Chlorsilber zurückbleibt.)

Die kupferhaltige Silberlösung kann auch durch Krystallisation gereinigt werden. Durch Abdampfen und wiederholtes Krystallisiren kann man das leicht anschiessende salpetersaure Silberoxyd von dem zerfliesslichen salpetersauren Kupferoxyd trennen. Hält die Lösung freie Säure, so schiesst das reine Silbersalz vollständiger an und lässt sich, nach Guibourt, auf einem Trichter mit starker Salpetersäure, worin es fast unlöslich ist, waschen; das salpetersaure Kupferoxyd wird von der Salpetersäure leicht aufgenommen.

Am besten trennt man das Silbersalz vom Kupfersalz, indem man die kupferhaltige Lösung zur Trockne verdampft und dann behutsam und gleichförmig bis zum Schmelzen erhitzt. Die Masse wird auf dieser Temperatur erhalten, bis alles Kupfersalz zersetzt ist, was man am besten daran erkennt, dass die Masse ruhig fliesst, nicht mehr grünlich, sondern rein schwarz ist, und eine Probe davon, in Wasser gelöst und filtrirt, bei Zusatz von Ammoniak im Ueberschuss keine blaue oder bläuliche Färbung mehr zeigt. Beim Schmelzen des Gemenges wird nämlich, falls die Temperatur nicht zu hoch ist, nur das Kupfersalz in Kupferoxyd unter Entweichung von salpetriger Säure und Sauerstoff zerlegt, während das Silbersalz nicht verändert wird. Die erkaltete Masse wird in Wasser gelöst, vom zurückbleibenden Kupferoxyd (dem gewöhnlich etwas Silberoxyd beigemengt ist, indem sowohl durch zu starke Erhitzung als durch die Gegenwart von etwas organischer Materie eine kleine Menge Silber reducirt wird) durch Filtriren getrennt und durch Abdampfen das reine Salz in wasserfreien Krystallen erhalten.

Im Handel kommt das salpetersaure Silberoxyd in geschmolze-

nem Zustande gewöhnlich in Stangenform unter dem Namen Höllenstein oder *Lapis infernalis* vor. Um diese Form darzustellen, schmilzt man die Krystalle oder den Rückstand einer abgedampften reinen Silberlösung bei möglichst gelinder Hitze in einem Tiegel von Silber oder Porcellan, bis die Masse ruhig fliesst, und giesst dieselbe dann in eine aus zwei Hälften bestehende meistens eiserne oder bronzene oder messingene (am besten inwendig versilberte) Form, die zuvor mit etwas Oel[1]), besser mit Talkpulver ausgerieben ward, zuweilen nimmt man Formen aus Serpentin. Man erhält so beim Erstarren der Masse rein weisse Cylinder, wenn man ein kupferfreies Salz anwandte und die Temperatur nicht zu hoch gestiegen war; bei der Schmelzung selbst hat man sorgfältig jede Verunreinigung durch organische Substanzen zu vermeiden, indem sonst Verpuffung und Reduction erfolgen würde.

Das reine krystallisirte Salz bildet farblose Tafeln, die dem zwei- und zweigliedrigen Systeme angehören; das geschmolzene Salz in Stangenform bildet farblose Cylinder mit strahlig krystallinischem Bruche. Es besitzt ein specif. Gewicht von 4,3554 (Karsten), ist in 1 Thl. kaltem und $1/2$ Thl. heissem Wasser löslich, auch von Alkohol und Aether wird es aufgenommen, in starker Salpetersäure dagegen ist es nicht löslich und wird daher durch diese Säure aus der wässerigen Lösung gefällt; die Lösung röthet Lackmustinctur oder das damit bestrichene Papier nicht. Das reine Salz schwärzt sich nicht am Licht, ausser bei Gegenwart von organischen Sustanzen, es schmeckt metallisch bitter und wirkt ätzend giftig, organische Stoffe werden davon zerfressen und unter Einwirkung des Lichtes geschwärzt. Bei anfangender Glühhitze wird es zerlegt, indem Sauerstoff und Untersalpetersäure weggeht und metallisches Silber zurückbleibt; auf glühenden Kohlen verpufft es; einzelne Krystalle, mit etwas Phosphor zusammen geschlagen, verpuffen heftig. Die Krystalle des Salzes in Papier gewickelt, verwandeln sich allmälig ohne Veränderung der Form in Blätter von dehnbarem Silber (Fischer).

Eine concentrirte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd löst Jodsilber in merkbarer Menge; 100 Thle. einer bei 11° C. gesättigten Lösung von Silbersalpeter (1 Thl. Salz auf 0,783 Wasser) lösen in der Kälte 2,3, im Sieden 12,2 Thle. Jodsilber (Schnauss[2]). Verbindungen von Silbersalpeter mit Jod- und Bromsilber lassen sich auch durch Zusammenschmelzen darstellen; eine Verbindung mit Chlorsilber liess sich weder auf trockenem noch auf nassem Wege darstellen (Kremers).

Das salpetersaure Silberoxyd erfährt mannigfache Anwendungen, die meistentheils auf seiner Wirkung auf organische Substanzen beruhen. So benutzt man es zum Zeichnen der Leinewand als sogenannte unauslöschliche Dinte. Diese besteht aus einer Lösung von salpetersaurem Silber, der meistens etwas Farbe, Saftgrün, zuweilen abgeriebener Russ und etwas Gummi zugesetzt wird, um dieselbe zu färben und zähflüssig zu machen. Die zu zeichnende Stelle wird zuerst mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron und arabischem Gummi getränkt, nach

---

[1]) Die Form soll nach dem Ausstreichen mit Fett wieder sorgfältig abgerieben werden, weil sich sonst ein dünner Ueberzug von Fett auf dem Silbersalpeter bildet, und dessen Schwärzung im Licht veranlasst.

[2]) Archiv d. Pharm. [2.] Bd. LXXXII, S. 260.

dem Trocknen geglättet und nun entweder mit der Lösung beschrieben oder mittelst eines hölzernen Stempels bedruckt. Nach dem Zeichnen wird die Stelle dem Sonnenlichte ausgesetzt, wodurch die Schriftzüge mit schwarzer oder schwarzbrauner Farbe sichtbar werden [1]). Die Zeichnung kann wieder entfernt werden, indem man entweder dieselbe mit Chlorwasser und Ammoniak behandelt (wodurch jedoch das Zeug leidet), oder durch Cyankaliumlösung oder eine Lösung von Jod in Cyankaliumlösung. Auch zur Färbung der Bart- und Haupthaare wird eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd in Wasser oder Aether benutzt, man muss jedoch Sorge tragen, die Lösung nicht auf die Haut selbst gelangen zu lassen, indem dieselbe sonst auch geschwärzt wird. Von den Wundärzten wird seine ätzende Wirkung auf das Fleisch zum Aetzen, z. B. zur Zerstörung des sogenannten wilden Fleisches und anderer Auswüchse, benutzt. Als Arzneimittel wird das salpetersaure Silberoxyd innerlich besonders gegen Epilepsie angewandt.

Salpetersaures Silberoxyd-Ammoniak. a) $AgO . NO_5 + 2 H_3 N$. Bildet sich, wenn eine concentrirte Silberlösung mit Ammoniak übersättigt wird. Die Verbindung bildet, nach Marignac, glänzende rhombische Krystalle, mit den Flächen $\infty P . \infty \breve{P} \infty . \breve{P} \infty$, die sich am Lichte schwärzen, sich leicht in Wasser lösen, bei 100° C. nichts an Gewicht verlieren, bei stärkerem Erhitzen unter Zersetzung schmelzen, und Stickstoff und Ammoniak entwickeln.

b) $AgO . NO_5 + 3 H_3 N$. Trockenes, salpetersaures Silberoxyd absorbirt Ammoniakgas unter einer bis zum Schmelzen gehenden Wärmeentwickelung und verwandelt sich in eine weisse zusammenhängende Masse, welche in Wasser löslich ist und beim Erhitzen ihr Ammoniak verliert (H. Rose).

Salpetersaures Silberoxyd-Silberbromid: $AgO . NO_5 + AgBr$. Beim Zusammenschmelzen gleicher Aequivalente beider Körper bildet sich eine bei 182° C. krystallinisch-erstarrende Masse.

Salpetersaures Silberoxyd-Silbercyanid: $AgO . NO_5 + 2 AgCy$. Dieses Doppelsalz wird erhalten, wenn frisch gefälltes Cyansilber in einer kochenden concentrirten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd gelöst wird. Beim langsamen Abkühlen der Flüssigkeit scheidet sich dasselbe in feinen, sehr glänzenden Nadeln aus. Vom Wasser werden dieselben zerlegt, beim Erhitzen schmelzen sie und detoniren dann mit Heftigkeit, cyanhaltiges Silber zurücklassend (Wöhler).

Salpetersaures Silberoxyd-Silberjodid: 1) $AgO . NO_5 + AgI$. Beim Erhitzen einer überschüssige Säure enthaltenden ziemlich concentrirten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd mit Jodsilber

---

[1]) Zum Grundiren dient z. B. 6 Thle. krystallisirtes kohlensaures Natron und 7 Thle. arabisches Gummi in 30 Thln. Wasser gelöst. Zum Schreiben 1 Thl. Silbersalpeter in 8 Thln. Wasser mit 1 Thl. Saftgrün versetzt. Nach anderen Vorschriften stellt man eine Lösung dar, die unmittelbar zum Beschreiben der ungrundirten Stellen dient. Nach Guiller löst man 82 Thle. salpetersaures Silber in 25 Thln. Wasser und 25 Thln. Ammoniakflüssigkeit, versetzt mit einer Lösung von 20 Thln. arabischem Gummi und 22 Thln. kohlensaurem Natron in 60 Thln. Wasser und erwärmt.

Redwood fällt 31 Thle. Silbersalpeter mit 50 Thln. kohlensaurem Natron, wäscht den Niederschlag aus, löst ihn unter Zusatz von 11 Thln. Weinsäure und hinreichend Ammoniakflüssigkeit, und setzt dann 15 Thle. Sauerkleesalz, 16 Thle. Zucker und 50 Thle. arabischen Gummi mit so viel Wasser zu, dass die Lösung 200 Thle. wiegt.

scheidet sich eine gelbe ölartige Flüssigkeit ab, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrt; nach längerem Kochen dieser Masse mit salpetersaurem Silber und Salpetersäure, scheidet sich die angeführte Verbindung krystallinisch ab. Sie wird durch Licht kaum verändert, und schmilzt bei 94° C. (Schnauss, Kremers).

2) $2(AgO.NO_5) + AgI$, erhielt Weltzien [1]) beim Auflösen von Jodsilber in siedender concentrirter Lösung von salpetersaurem Silberoxyd nach dem Erkalten in nadelförmigen perlmutterglänzenden Krystallen.

Salpetersaures Silberoxyd-Kupfercyanid, bildet sich, nach Berzelius [2]), wenn das aus salpetersaurem Kupferoxyd gefällte, noch feuchte Kupfercyanid mit salpetersaurem Silberoxyd übergossen wird. Die Verbindung besitzt eine schwarze Farbe, ist in Wasser unlöslich und verpufft erhitzt mit grünem Feuer.

Salpetersaures Silberoxyd-Quecksilbercyanid, $AgO.NO_5 + HgCy + 4HO$, bildet grosse wasserhelle, perlmutterglänzende, dem Salpeter ähnliche Säulen, welche aus der warm gemischten Lösung beider Salze krystallisiren. Bei 100° C. verlieren dieselben ihr Wasser und werden milchweiss, ohne zu zerfallen; bei weiterem Erhitzen schmelzen dieselben und verbrennen gleich darauf mit starker purpurrother Flamme und starkem Knalle. In kaltem Wasser und kaltem Alkohol sind sie schwer, in warmem Wasser und Alkohol reichlich löslich (Wöhler).

Salpetersaures Silberoxyd und salpetersaures Natron. Aus einer Lösung von salpetersaurem Natron mit überschüssigem salpetersaurem Silberoxyd krystallisiren nach den Tafeln von reinem Silbersalpeter rhomboëdrische Krystalle von der Form des salpetersauren Natrons, welche beide Salze in wechselnden Verhältnissen enthalten: auf 1 Aeq. Silbersalz 2 bis 4 Aeq. Natronsalz (H. Rose [3]).

Salpetersaures Silberoxyd und salpetersaures Quecksilberoxyd, $HgO.NO_5 + AgO.NO_5$, bildet ein in Wasser auflösliches Doppelsalz, welches in Prismen krystallisirt und vom Wasser nicht zerlegt wird (Wöhler).

Salpetersaurer Strontian, $SrO.NO_5$, wird wie der salpetersaure Baryt dargestellt. Aus einer concentrirten heissen Auflösung schiesst derselbe in wasserfreien, aus einer verdünnteren kalten Lösung in wasserhaltigen Krystallen an.

Das wasserfreie Salz bildet wasserhelle Octaëder und Cubooctaëder von kühlendem, stechendem Geschmack, die sich in 5 Thln. kaltem und $^1/_2$ Thl. kochendem Wasser lösen, in der Hitze zerknistern und in der Glühhitze unter Zersetzung und Hinterlassung von Strontian schmelzen. Auf glühende Kohlen geworfen, verpufft es nur schwach mit rother Flamme.

Das gewässerte Salz, $SrO.NO_5 + 5HO$ (nach Laurent [4]), $4HO$ nach Souchay und Lenssen [5]), krystallisirt im zwei- und eingliedrigen Krystallstystem und verwittert leicht.

Der salpetersaure Strontian dient zur Darstellung des sogenannten

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCV, S. 127. — [2]) Lehrbuch Bd. IV, S. 638.
[3]) Pogg. Annal. Bd. CII, S. 436; Chem. Centralbl. 1858, S. 128.
[4]) Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1852, S. 361. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIX, S. 45.

Rothfeuers, d. h. eines Gemisches, was mit intensiv rother Farbe abbrennt; zu diesem Zwecke wird das getrocknete Salz mit Schwefelblumen, chlorsaurem Kali, Schwefelantimon oder Kohle gemengt (s. Bd. VI, S. 906).

Salpetersaures Telluroxyd. Das Tellur löst sich leicht in Salpetersäure zu einer farblosen Flüssigkeit, aus der durch Versetzen mit Wasser die tellurige Säure als Hydrat in weissen Flocken sich abscheidet. Wird die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen oder einige Zeit lang gekocht, so setzt sich wasserfreie tellurige Säure in Krystallkörnern ab. Dampft man die Lösung zur Trockne ab, so bleibt reine wasserfreie tellurige Säure.

Salpetersaures Terbiumoxyd. Bildet eine strahlig-krystallinische Masse, die sich an der Luft nicht verändert und sich in Wasser mit blassrother Farbe löst.

Salpetersaure Thonerde: $Al_2O_3 . 3 NO_5 + 18 HO$. Aus der stark sauren concentrirten Lösung von Thonerdehydrat in Salpetersäure erhielt Ordway [1]) farblose, schiefe rhombische, gewöhnlich sehr niedrige Säulen, welche bei 73° C. zu einer farblosen, bei dem Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit schmelzen, an der Luft zerfliessen und in Wasser und Salpetersäure leicht löslich sind. Eine halbe Unze der gepulverten Krystalle mit dem gleichen Gewichte zweifach-kohlensauren Ammoniaks oder doppelt-kohlensauren Natrons gemengt, gab eine Temperaturerniedrigung von + 10°,5 auf — 23°,3 C. Salm Horstmar [2]) theilt über die Krystallisation dieses Salzes Folgendes mit: Aus einer Lösung von (etwas kalihaltendem) Thonerdehydrat in Salpetersäure von 26,3 Proc. bildeten sich bei dem Erkalten Krystalle, und zuletzt erstarrte das Ganze zu einer Masse von Krystallen (sechsseitige Tafeln von mehreren Linien Durchmesser); dieselben enthielten etwas Kali, waren nur in feuchter Luft zerfliesslich, in Wasser und Weingeist leicht löslich. Wurde eine concentrirte Lösung dieses Salzes über Schwefelsäure verdunstet, so krystallisirte dasselbe in rhombischen Tafeln mit Winkeln von 106° und 74° und in sechsseitigen Tafeln. Nach wiederholtem Umkrystallisiren konnten keine deutlichen Krystalle mehr erhalten werden.

Beim Abdampfen einer Lösung von Thonerdehydrat in Salpetersäure erhielt Bucholz eine zähe gummiartige Masse von saurer Reaction und herbem Geschmack, die in Wasser und Weingeist leicht löslich war und 22 Proc. Thonerde auf 78 Proc. Säure enthielt.

Nach Ordway scheint bei der Einwirkung von Thonerdehydrat auf das neutrale Salz dieselbe Reihe von basischen Salzen zu entstehen wie beim Eisenoxyd. Ordway untersuchte dieselben nicht näher.

Berzelius erhielt ein basisches Salz, indem er das neutrale Salz mit Ammoniak versetzte, wodurch eine basische Verbindung als eine kleisterartige Masse gefällt wurde.

Salpetersaure Thorerde: $ThO . NO_5$. Die wässerige Auflösung über Schwefelsäure abgedunstet, trocknet zu einer krystallinischen Masse ein. Beim Verdunsten an der Luft liefert sie einen dicken Syrup. Ist

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVI, S. 247; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1850, S. 301. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLIX, S. 208; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1850, S. 301.

in Wasser und Alkohol leicht löslich, die Auflösung wird durch Kochen nicht getrübt.

Salpetersaures Thorerde-Kali: $ThO.NO_5 + KaO.NO_5$. Die Lösung bildet nach dem Verdunsten an der Luft bis zur Syrupdicke nach dem Erkalten eine strahlige Masse. Ist in Wasser und Weingeist leicht löslich.

Salpetersaures Uranoxyd: $Ur_2O_3.NO_5 + 6HO$. Der Zusammensetzung nach ein basisches Salz verhält es sich wie ein neutrales (was noch nicht bekannt ist), weshalb Péligot es als neutrales salpetersaures Uranyloxyd: $(Ur_2O_2)O.HO_5$ bezeichnet. Wird durch Auflösen von Uranoxydul, Oxydoxydul oder Oxyd in verdünnter Salpetersäure und Abdampfen der Lösung dargestellt. Die erhaltenen grossen gelben, etwas grünlich schillernden Krystalle gehören dem zwei- und zweigliedrigen System an, verwittern etwas an trockener Luft und ebenso im Vacuum unter Verlust von 3 Aeq. Wasser (Péligot). Sie sind leicht löslich in Wasser, 1 Thl. Salz bedarf $^1/_2$ Thl. Wasser, die Lösung ist grüngelb, auch in Alkohol und Aether sind sie löslich. Die Auflösung wird bei mässiger Wärme zersetzt, indem sich ein noch nicht genau untersuchter citronengelber, pulverförmiger Niederschlag bildet. Beim Erwärmen schmelzen dieselben im Krystallwasser, färben sich unter Verlust von Wasser und Säure röthlichgelb und hinterlassen reines Oxyd, oder in hoher Temperatur Oxydoxydul.

Zur Darstellung des salpetersauren Uranoxyds aus Uranpecherz hat C. v. Hauer [1]) folgendes Verfahren empfohlen: Das von der Gebirgsart mechanisch möglichst befreite Erz wird fein gepulvert, mit allmälig zugesetzter Salpetersäure unter Erwärmen behandelt, die Masse mit heissem Wasser ausgezogen, die filtrirte Flüssigkeit mit überschüssigem Ammoniak gefällt, der ausgewaschene Niederschlag in möglichst wenig Salpetersäure gelöst und die Lösung zum Krystallisiren hingestellt, die erhaltenen Krystalle sind durch Umkrystallisiren zu reinigen.

Salpetersaures Vanadoxyd. Vanadium, sein Suboxyd oder Oxyd sind in Salpetersäure löslich, die blaue Lösung wird durch Kochen nicht verändert. Bei einem gewissen Grade der Concentration jedoch tritt eine grüne Färbung ein und beim vollständigen Eindampfen wird das Salz zersetzt, es bleibt Vanadsäure, die eine kleine Menge Salpetersäure zurückhält.

Salpetersaure Vanadsäure. Verdünnte Salpetersäure löst wenig Vanadsäure mit gelblicher Farbe auf. Beim Abdampfen der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur erhält man eine rothe Masse, aus welcher durch Wasser noch etwas salpetersaure Vanadsäure ausgezogen werden kann [2]).

Salpetersaures Wismuthoxyd. Neutrales salpetersaures Wismuthoxyd: $Bi_2O_3.3NO_5 + 9HO$ (10 HO Gladstone [3]), Heintz [4]). Das gepulverte Metall löst sich leicht in mässig concentrirter Salpetersäure auf und bildet je nach seiner Reinheit eine vollkommen klare, oder von etwas ausgeschiedener Kohle getrübte Lösung, welche,

[1]) Jahrbuch d. k. k. geol. Reichsanstalt 1853. Nr. 3, S. 567; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1853, S. 740. Anmerk. 2. — [2]) Berzelius' Lehrbuch Bd. IV, S. 738. — [3]) Chem. Soc. Mem. T. III, p. 480; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1847 u. 1848, S. 432. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLV, S. 102; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1847 u. 1848, S. 432.

da sie im concentrirten Zustande Papier zerfrisst, decantirt oder durch Asbest oder grobes Glaspulver filtrirt werden muss und beim Abdampfen grosse Krystalle des neutralen Salzes liefert. Dasselbe entsteht auch, wenn metallisches Wismuth, Wismuthoxyd oder das kohlensaure Salz von heisser Salpetersäure gelöst wird. Die Krystalle sind sehr zerfliesslich, höchst ätzend und schmelzen schon bei gelindem Erwärmen in ihrem Krystallwasser. Nach Graham entlässt das Salz schon bei 80° C. Salpetersäure und Wasser, ein basisches Salz von der Zusammensetzung $Bi_2O_3 . NO_5 + HO$ zurücklassend, nach Gladstone bedarf es einer mehrstündigen Erhitzung von 150° C. um diese Zersetzung zu bewirken. Die Verbindung $Bi_2O_3 . NO_5 + HO$ verträgt eine Hitze von 260° C. ohne Zersetzung zu erleiden.

Basisch-salpetersaures Wismuthoxyd. *Magisterium Bismuthi.* Alle neutralen auflöslichen Wismuthoxydsalze werden bekanntlich durch Wasser zerlegt, so auch das salpetersaure, indem das Wasser Säure auszieht und ein unlösliches basisches Salz abscheidet. Es entstehen hierbei aber je nach der Anwendung von heissem oder kaltem Wasser, je nachdem das ausgeschiedene Salz längere oder kürzere Zeit mit der sauren Flüssigkeit stehen gelassen und je nachdem das Auswaschen längere oder kürzere Zeit fortgesetzt wurde, sowohl in Bezug auf Beschaffenheit als Zusammensetzung ganz verschiedene Präparate und hat daher dieser Gegenstand viele Pharmaceuten beschäftigt und sind viele Methoden zur Bereitung des wahren *Magisterium Bismuthi* (einer officinellen Verbindung) gegeben worden. So haben in neuerer Zeit Schenkel und Rieckher[1]), H. Becker[2]), Janssen[3]) sich mit diesem Gegenstand beschäftigt.

H. Becker hat beobachtet, dass sich bei der Zersetzung des neutralen Salzes, mag es nun im trockenen Zustand oder in der sauersten Lösung angewandt werden, durch kaltes Wasser zunächst das drittelsaure Salz $Bi_2O_3 . NO_5 + 2 HO$ abscheidet, welches zuerst einen käsigen Niederschlag bildet, jedoch bald in zarte perlmutterglänzende, unter dem Mikroskop als längliche Tafeln erscheinende Schüppchen übergeht. Dieselben sind durch Decantiren schnell von der Mutterlauge zu trennen, auf einem Filter zu sammeln und zwischen Papier zu trocknen; sie stellen dann ein weisses lockeres Präparat dar, welches schon bei gelinder Wärme einen Theil seines Wassers und bei 100° C. (nach Heintz 110° C.) die Hälfte desselben verliert, so dass es dann die Zusammensetzung $Bi_2O_3 . NO_5 + HO$ besitzt.

Frisch gefällt und noch feucht, löst es sich ziemlich reichlich in Wasser, namentlich in salpetersäurehaltigem, ein gewisser Gehalt des Wassers an neutralem salpetersauren Wismuthoxyd aber hebt diese Löslichkeit auf. Es hält sich jedoch nicht lange unverändert in der Auflösung, sondern zerfällt je nach dem Gehalt an Säure oder der Temperatur mehr oder weniger schnell in neutrales Salz, Salpetersäure und basischere Verbindungen.

Janssen, welcher nur die Existenz eines einzigen basisch-salpetersauren Wismuthoxyds, nämlich des fünffach-basischen Salzes

[1]) Jahrb. f. pr. Pharm. Bd. XXII, S. 284; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1851, S. 355. — [2]) Archiv d. Pharm. [2.] Bd. LV, S. 31. 129; im Auszug Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVIII, S. 282; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1847 u. 1848, S. 432. — [3]) Archiv d. Pharm. [2.] Bd. LXVIII, S. 129; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1851, S. 354. u. 1854, S. 358.

$5 Bi_2O_3 . 3 NO_5 + 6 HO$ annimmt und alle anderen basischen Salze als Verbindungen desselben mit neutralem Salz betrachtet, giebt dem drittelsauren Salze die Formel ($[5 Bi_2 O_3 . 3 NO_5 + 6 HO] + [Bi_2 O_3 . 3 NO_5] + 6 HO$). Laurent[1]) bestätigt die von Becker gefundene Zusammensetzung $Bi_2O_3 . NO_5 + 2 HO$.

Bleibt das drittelsaure Salz längere Zeit mit kaltem sauren Auflösungswasser zusammen, so setzen sich bald kleine, glänzende Prismen des $^4/_{15}$ sauren Salzes $5 Bi_2O_3 . 4 NO_5 + 4 HO$ ab; diese Verbindung kann auch bei dem Auswaschen des mit Wismuthlösung und kaltem Wasser gebildeten Niederschlags entstehen und sich diesem beimischen. Zur Darstellung desselben ist es, nach Becker, rathsam, den mit Wismuthlösung und Wasser gebildeten Niederschlag nicht auf dem Filter zu waschen, sondern denselben in dem Präcipitirgefäss nach Entfernung der sauren Flüssigkeit mit Wasser zu übergiessen und die Umsetzung abzuwarten. Dieses ist, nach Becker, das eigentliche *Magisterium Bismuthi* der älteren Chemiker und Pharmaceuten. Es stellt ein lockeres, aus zarten Nadeln bestehendes blendend weisses Pulver dar.

Janssen giebt demselben die Formel $11 Bi_2O_3 . 9 NO_5 + 21 HO$, er betrachtet es nämlich als: $[2 (5 Bi_2O_3 . 3 NO_5 + 6 HO) + (Bi_2O_3 . NO_5)] + 9 HO$.

Nach demselben enthält es, bei der Temperatur von 60° bis 80°C. dargestellt, wahrscheinlich nur 6 Aeq. Krystallwasser, und mit siedendem Wasser nur 3 Aeq. Nach Becker ist das Magisterium in kaltem Wasser nicht merklich löslich und zersetzt sich nur langsam darin, heisses Wasser löst, nach ihm, neutrales Salz und freie Säure daraus auf und verwandelt es, namentlich bei fortgesetztem Sieden in ein schmutzig weisses, schweres, unter dem Mikroskop amorph erscheinendes Pulver, in welchem 1 bis 2 Proc. Salpetersäure enthalten ist.

Wird das drittelsaure Salz $Bi_2 O_3 . NO_5 + 2 HO$ mit vielem reinen Wasser behandelt, so erhält man eine fast klare Auflösung, die sich aber schnell trübt und aus welcher sich langsam ein sehr zartes weisses Pulver, welches schwierig von der Flüssigkeit zu trennen ist und keine krystallinische Beschaffenheit zeigt, absetzt und getrocknet ein zartes weisses Pulver des fünftelsauren Salzes $5 Bi_2O_3 . 3 NO_5 + 8 HO$ darstellt. Janssen, der dieses für das einzige basische Salz hält, was sich immer bilde, wenn man bei der Zersetzung des neutralen Salzes mit Wasser die frei gewordene Säure beseitige, giebt indess nur 6 Aeq. Wasser, wonach es also $5 Bi_2 O_3 . 3 NO_5 + 6 HO$ ist.

Dieses Salz ist wahrscheinlich identisch mit dem was man erhält, wenn das neutrale Salz mit dem 24fachen Gewichte Wasser angerührt und dann so lange eine höchst verdünnte Natronlauge hinzugefügt wird, bis die Flüssigkeit kaum noch Lackmusspapier röthet.

Wird eine concentrirte Wismuthlösung bei starker Hitze verdampft, so liefert sie zuweilen, nach Becker, weisse krystallinische Rinden, die unter dem Mikroskop dicke sechsseitige Säulen zeigen und der Zusammensetzung $5 Bi_2 O_3 . 4 NO_5 + 12 HO$ entsprechen, durch kaltes salpetersäurehaltiges Wasser nicht verändert werden, durch heisses aber in Nadeln und Prismen, wahrscheinlich in das eigentliche Magisterium über-

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXVI, p. 353; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1852, S. 389.

gehen und mit reinem Wasser ebenso wie das drittelsaure Salz zu milchiger Suspension zerfällt.

Bei der Einwirkung von heissem salpetersäurehaltigen Wasser auf drittelsaures Salz, oder beim Mischen von krystallisirtem neutralen Salz oder Wismuthlösung mit heissem Wasser, oder wenn der mit kaltem Wasser gebildete Niederschlag mit der sauren Flüssigkeit erhitzt oder in erhitztes saures Wasser eingebracht wird, bilden sich, nach Becker, kleine kurze Prismen des $^5/_{18}$sauren Salzes $6\,Bi_2O_3 + 5NO_5 + 9HO$. Janssen hält es für das dem Magisterium analoge Salz mit nur 3 Aeq. Krystallwasser $= 11\,Bi_2O_3 + 9\,NO_5 + 15\,HO$.

Dasselbe ist in Wasser nicht löslich, wird jedoch davon viel schneller als das Magisterium zersetzt; wäscht man es auf dem Filter so lange mit Wasser, bis das ablaufende nicht mehr sauer reagirt, so hat es sich auf dem Filter in grössere Prismen des viertelsauren Salzes $4\,Bi_2O_3 . 3\,NO_5 + 9\,HO$ verwandelt. Janssen giebt demselben die Formel: $[3\,(5\,Bi_2O_3 . 3\,NO_5 + 6\,HO) + (Bi_2O_3 . 3\,NO_5)] + 12\,HO$ (vergl. d. Art. Magisterium Bismuthi Bd. V, S. 16).

Salpetersaure Yttererde. Die abgedampfte Lösung liefert nach längerer Zeit grosse farblose Krystalle (Berzelius), bei 50° C. abgedampft und dann rasch abgekühlt liefert sie farblose Blätter (Berlin). Beim Abdampfen erhielt Ekerberg eine strahlige, Klaproth eine schleimige, und Vauquelin bei stärkerem Abdampfen eine honigdicke Masse, die beim Erkalten steinhart wurde. An der Luft zerfliesst es.

Salpetersaures Zinkoxyd: $ZnO . NO_5 + 6\,HO$ ($+ 9\,HO$ nach Schindler). Metallisches Zink, Zinkoxyd oder kohlensaures Zinkoxyd werden leicht von Salpetersäure gelöst, und aus der sehr concentrirten Lösung erhält man wasserhelle, gedrückte, gestreifte vierseitige Prismen mit vierflächiger Zuspitzung. Dieselben besitzen einen scharfen Geschmack, zerfliessen an der Luft, sind leicht löslich in Weingeist und Wasser; schmelzen, nach Pierre, bei 50° C. in ihrem Krystallwasser und geben dasselbe bei 105° C. in einem trockenen Luftstrom vollständig ab. Nach Graham werden bei 100° C. 3 Aeq. Wasser abgegeben, die übrigen 3 Aeq. aber erst, wenn gleichzeitig Salpetersäure anfängt wegzugehen.

Von basischen Salzen hat Schindler zwei dargestellt. Das achtelsaure Salz $8\,ZnO . NO_5 + 2\,HO$ entsteht, wenn das neutrale so lange erhizt wird, dass es beinahe fest wird (Grouville), oder wenn eine Lösung desselben durch eine unzureichende Menge Ammoniak gefällt wird, welcher Niederschlag dann $4\,HO$ enthält (Schindler und Grouville).

Das viertelsaure Salz $4\,ZnO . NO_5 + HO$ entsteht, nach Schindler, wenn das achtelsaure Salz mit einer Lösung des neutralen digerirt wird, wobei dasselbe aufschwillt, weiss wird und nach dem Trocknen sehr locker erscheint.

Gerhardt [1]) hat ein vierfach-basisch-salpetersaures Zinkoxyd, $4\,ZnO . NO_5 + 3\,HO$, dargestellt, welches prismatische Nadeln bildet.

Salpetersaures Zinnoxyd. Das gewöhnliche Zinnoxydhydrat, aus Zinnchlorid dargestellt, löst sich reichlich in Salpetersäure, und bildet damit eine herb schmeckende Auflösung, welche bei 50° C. fast al-

---

[1]) Journ. d. pharm. [3.] Bd. XII, S. 61, Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1847 u. 1848, S. 436.

les Oxyd als Hydrat in gallertartigen Klumpen fallen lässt, dasselbe trocknet zu einer wasserhellen Masse ein, und löst sich wieder reichlich in Salpetersäure, wenn es zuvor mit Ammoniak gekocht war. Wird sehr concentrirte Säure angewandt, so scheidet sich das salpetersaure Salz in seideglänzenden Schuppen ab. Enthält die Auflösung des Salzes salpetersaures Ammoniak, so zersetzt sie sich nicht bei gewöhnlicher Temperatur; bei Abwesenheit des salpetersauren Ammoniaks aber lässt dieselbe, besonders bei grosser Verdünnung, Oxydhydrat fallen, welches auf Zusatz von salpetersaurem Ammoniak wieder verschwindet. Das Metazinnoxydhydrat wird von Salpetersäure nicht gelöst.

Salpetersaures Zinnoxydul entsteht durch Auflösen des Zinnoxyduls oder Zinnoxydulhydrats in sehr verdünnter kalter Salpetersäure; die Lösung zersetzt sich beim Erhitzen sehr leicht, unter Ausscheidung von Oxydhydrat.

Wird metallisches Zinn in sehr verdünnte kalte Salpetersäure eingetragen, so löst sich dasselbe als Oxydul auf, und zu gleicher Zeit wird durch Zerlegung von Säure und Wasser salpetersaures Ammoniak gebildet. Die Lösung enthält dann sowohl salpetersaures Zinnoxydul als auch salpetersaures Ammoniak, besitzt eine gelbe Farbe, und ist wie die Lösung des reinen salpetersauren Zinnoxyduls durch Erhitzen zersetzbar.

Salpetersaure Zirconerde. Die Auflösung des Zirconerdehydrats in Salpetersäure giebt beim Abdampfen eine gelbe, klebrige, gummiähnliche Masse, welche herb und sauer schmeckt und in der Hitze ihre Säure abgiebt. Das nicht über 100° C. getrocknete Salz löst sich wieder vollständig in Wasser, und diese Lösung kann noch viel Zirconerdehydrat aufnehmen, indem ein in Wasser lösliches basisches Salz entsteht. Daher kann sie auch mit viel Alkali versetzt werden, ehe ein Niederschlag sich bildet. Wird die Lösung des basischen Salzes verdünnt und bis zum Sieden erhitzt, so scheidet sich ein noch basischeres Salz als gelatinöser Niederschlag aus.

Durch Erhitzen des neutralen Salzes bis über 100° C. wird ebenfalls das in Wasser und Weingeist lösliche basische Salz erhalten.

Untersalpetersäure.

Unvollkommene Salpetersäure, salpetrige Salpetersäure, salpetersaure Salpetrichtsäure, salpetersaures Stickstoffoxyd, früher auch als salpetrige Säure bezeichnet. Formel NO_4.

Die Untersalpetersäure wird wegen ihres Verhaltens gegen Basen (s. unten), mit denen sie fast immer ein Gemenge von salpetersauren und salpetrigsauren Salzen bildet, sowie in Betreff ihres Verhaltens gegen Wasser vielfach als keine eigenthümliche Säure betrachtet, sondern als eine Verbindung von Salpetersäure mit salpetriger Säure angesehen, $NO_3 . NO_5$ ($= 2 NO_4$).

Die Untersalpetersäure entsteht durch Oxydation von Stickoxyd oder durch theilweise Desoxydation von Salpetersäure.

Wird bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoffgas mit Stickoxydgas in irgend einem Verhältniss zusammengebracht, unter möglichster Abhaltung von Wasser und Salzbasen, so verbinden sich immer 2 Vol. Stickoxydgas mit 1 Vol. Sauerstoff, um 1 Vol. Untersalpetersäuredampf zu bilden. Dieses ist die Ursache der rothen Dämpfe, die sich immer

bilden, wenn Stickoxydgas mit Luft oder Sauerstoff in Berührung kommt, diese rothen Dämpfe bestehen grösstentheils aus Untersalpetersäuredampf. Auf diesem Wege hat Dulong die flüssige und Péligot später die starre Säure dargestellt.

Dulong leitete die Gase (4 Vol. Stickoxydgas und 2 Vol. Sauerstoff) gemengt durch eine auf — 20° C. abgekühlte Röhre, in welcher sich die Untersalpetersäure als eine grünliche Flüssigkeit, welche beim Umgiessen sich gelb färbte, ansammelte. Péligot leitete die Gase zuerst über Vitriolöl, hierauf durch eine mit frisch geschmolzenen Kalistücken gefüllte Röhre und dann in einen langhalsigen, sorgfältig getrockneten, auf — 15° bis 20° C. abgekühlten Kolben und erhielt so farblose Krystalle. Sobald das Kali einige Zeit gedient hat, entwässert es die Gase nicht mehr vollständig und es zerfliessen deshalb im Verlauf der Operation die Krystalle zu einer grünlichen Flüssigkeit, die bei etwas überschüssigem Sauerstoffgas immer dunkler grün und flüchtiger wird.

Die Salpetersäure zerfällt bei höherer Temperatur bekanntlich in Untersalpetersäure und Sauerstoff, und diesen Umstand benutzend, stellt Gay-Lussac die Säure aus dem salpetersauren Bleioxyd dar. Dieses Salz entlässt bei anfangender Glühhitze alle Salpetersäure in Untersalpetersäure und Sauerstoff zerlegt: $PbO . NO_5 = PbO + O + NO_4$. Zur Gewinnung der Untersalpetersäure giebt man das gepulverte und wohl getrocknete Salz entweder in eine Retorte von strengflüssigem Glas oder in eine Verbrennungsröhre, verbindet damit eine U-förmige Röhre, die durch eine Kältemischung abgekühlt wird, und erhitzt nun das Salz allmälig bis zur Zerlegung. Nach Péligot erhält man eine flüssige Untersalpetersäure, wenn etwas Wasser vorhanden war, dagegen ein festes Product, wenn dieses nicht der Fall gewesen. Da gewöhnlich zuerst eine wasserhaltende grünliche Flüssigkeit übergeht, so empfiehlt Péligot die Vorlage zu wechseln, wodurch man eine reichliche Menge wasserfreier krystallisirter Säure erhält.

Die rothe rauchende Salpetersäure, welche ein Gemenge aus Untersalpetersäure und Salpetersäurehydrat ist, giebt beim gelinden Erwärmen in einer Retorte Dämpfe, welche, in einer stark erkälteten Vorlage verdichtet, sich in zwei nicht mischbare Flüssigkeitsschichten trennen. Die untere ist, nach Mitscherlich, eine Auflösung von Untersalpetersäure in Salpetersäurehydrat, während die obere eine salpetersäurehaltige Untersalpetersäure darstellt. Durch gelindes Erwärmen kann diese obere Schicht abdestillirt werden. Werden hierauf durch wiederholte fractionirte Destillation die letzten Antheile von Salpetersäure entfernt, so erhält man, nach Fritzsche, in einer auf — 20° C. erkälteten Röhre die krystallisirte Verbindung.

Stickoxydgas in Salpetersäure geleitet, erzeugt unter gewissen Bedingungen bald salpetrige Säure, bald Untersalpetersäure. Es wirkt nicht auf Salpetersäure von 1,15 specif. Gewicht; mit Salpetersäure von 1,25 specif. Gewicht färbt es sich blau, auf Säure von 1,35 specif. Gewicht einwirkend, wird eine grüne, auf Säure von 1,45 specif. Gewicht wirkend eine gelbe, und mit Säure von noch höherm specif. Gewicht eine braun gefärbte Flüssigkeit erzeugt. Die gelb und braun gefärbten Flüssigkeiten enthalten Untersalpetersäure $NO_2 + 2 NO_5 = 3 NO_4$, die blaue Säure enthält salpetrige Säure ($2 NO_2 + NO_5 = 3 NO_3$) und in der grünen Flüssigkeit ist sowohl Untersalpetersäure als auch salpetrige Säure vorhanden.

Die reine Untersalpetersäure krystallisirt bei — 20^0 C. in farblosen Säulen, und schmilzt nach Péligot schon bei — 9^0 C., nach Fritzsche bei (+ oder —?) $13,5^0$ C. Die geschmolzene Säure gefriert, nach Péligot, noch nicht bei — 16^0 C., sondern erst bei — 30^0 C., weil sich eine Spur Salpetersäure erzeugt hat, und durch diese wird, nach Fritzsche, während des Erkaltens eine Trübung der Flüssigkeit veranlasst. Die tropfbare Säure besitzt, nach Dulong, ein specif. Gewicht von 1,451, sie ist bei — 20^0 C. farblos, bei — 10^0 C. fast farblos, bei 0^0 bis 10^0 blassgelb, wird bei höherer Temperatur immer dunkler und siedet nach Dulong bei 28^0 C. bei 0,76 Meter Luftdruck, nach Gay-Lussac bei 26^0 C. und nach Péligot constant bei 22^0 C. Die Säure wirkt sehr ätzend und färbt wie die Salpetersäure stickstoffhaltige Körper gelb; sie bildet einen dunkelgelbrothen Dampf, welcher bei niederer Temperatur blässer, beim Erwärmen dunkler erscheint, besitzt einen eigenthümlichen süsslich scharfen Geruch, wirkt eingeathmet sehr nachtheilig und erzeugt, nach Brewster, in dem Spectrum eines durch ihn gehenden Lichtstrahles viele dunkle Linien.

In mässiger Glühhitze soll der Dampf der Untersalpetersäure nicht zersetzt werden (Graham). Leicht oxydirbare Körper wie Phosphor, Kalium und Natrium werden in dem Dampf schnell oxydirt, die beiden ersten Körper sogar unter Feuererscheinung. Kupfer, Zinn und Quecksilber wirken bei gewöhnlicher Temperatur langsam zersetzend auf den Dampf ein, und wird derselbe durch eine Röhre geleitet, worin Kupfer oder Eisen glüht, so erhält man Stickgas und Metalloxyd.

Durch Wasser wird die Untersalpetersäure in Salpetersäure und Stickoxyd oder salpetrige Säure umgewandelt. Diese Zersetzung beruht wahrscheinlich darauf, dass das Wasser nur sehr schwache Affinität gegen die Untersalpetersäure, dagegen eine sehr grosse gegen die Salpetersäure besitzt. Es entsteht hierbei um so mehr salpetrige Säure und um so weniger Stickoxyd, je niedriger die Temperatur und je weniger die Wassermenge beträgt. Allein wenn auch in der Kälte vorzugsweise salpetrige Säure erzeugt wurde, so kann diese nachher beim Erhitzen oder beim Einbringen von Körpern, welche die Bildung von Gasblasen begünstigen — wie eckige Glasstückchen etc. — in Salpetersäure und Stickoxyd zerfallen: $3\,NO_3 = NO_5 + 2\,NO_2$. Wird Stickoxydgas in Untersalpetersäure geleitet, so tritt eine Farbenveränderung ein, welche schon früher (S. 144) besprochen ist, die Flüssigkeit färbt sich, indem sich salpetrige Säure bildet.

Untersalpetersaure Salze. Die Untersalpetersäure scheint mit den meisten Basen keine Salze zu bilden, wenigstens erleidet sie häufig durch dieselben eine ähnliche Zersetzung wie durch Wasser. So erzeugt z. B. concentrirtes wässeriges Kali mit der wässerigen Säure unter schwacher Entwickelung von Stickoxydgas salpetersaures und salpetrigsaures Kali (Gay-Lussac, Dulong). Einige von Péligot durch Einwirkung von metallischem Blei auf salpetersaures Bleioxyd entstehende Salze können als basisch-untersalpetersaure Salze betrachtet werden, natürlich aber auch als Doppelsalze von salpetersaurem und salpetrigsaurem Salz, in welche beiden Salze die Verbindungen in der That auch leicht zerfallen.

Basisch-untersalpetersaures Bleioxyd: 1) $2PbO.NO_4 + HO$ (oder $2\,PbO.NO_3 + 2\,PbO.NO_5 + 2\,HO$) Péligot, Bromeis. Wird eine Auflösung von 100 Thln. neutralem salpetersauren Blei

oxyd in 15 bis 20 Thln. Wasser mit 63 Thln. sehr fein gepulverten Blei versetzt und die Mischung mehrere Stunden lang auf der Temperatur zwischen 60° bis 70° C. erhalten, so schiessen beim Erkalten der gelben Lösung strohgelbe glänzende Blättchen (rectanguläre Prismen mit rhombischer Pyramide) oder Nadeln an; das Salz reagirt alkalisch, schmeckt schwach süss und schrumpfend (Chevreul) und zeigt zwei Achsen doppelter Strahlenbrechung. Bei gewöhnlicher Temperatur bedarf es, nach Th. Bromeis, 85 Thle. Wasser, bei 25° C. 80 Thle. und 10,6 Thle. kochenden Wassers zur Lösung, die gelbe Lösung wird durch Kohlensäure getrübt.

Bei 85° C. beginnt das Salz sich zu zersetzen, bei höherer Temperatur schmilzt es in seinem Krystallwasser unter Aufblähen (Bromeis). Nach Berzelius schmilzt es nicht, sondern entwickelt beim Erwärmen wässerige Säure und rothe Dämpfe. In allmälig zugefügter concentrirter Essigsäure ist es ohne Zersetzung löslich und eine solche Lösung von 100 Thln. Salz kann noch 44 Thle. Bleihyperoxyd auflösen, die Flüssigkeit wird hierbei entfärbt (wahrscheinlich indem sich die salpetrige Säure zu Salpetersäure oxydirt). Durch Barytwasser wird das Salz in salpetrigsauren und salpetersauren Baryt verwandelt (Péligot).

Die Bildung der Verbindung lässt sich durch folgende Gleichung erklären: $PbO . NO_5 + Pb + HO = 2 PbO . NO_4 + HO$. Wenn also nur dieses Salz entsteht, so darf keine Gasentwickelung stattfinden, und in der That tritt kein Stickstoffoxydgas auf, wenn man die Operation so leitet, dass die angegebene Temperatur nicht überschritten wird.

Proust, der diese Verbindung zuerst darstellte, betrachtete dieselbe als salpetersaures Bleisuboxyd, und Berzelius sah dieselbe als halb-salpetrigsaures Bleioxyd an.

2) $4 PbO . NO_4 + 3 PbO . NO_5 + 3 HO$. Als Th. Bromeis die Lösung des salpetersauren Bleioxyds mehrere Tage hindurch über einem grossen Ueberschuss von Blei kochte, erhielt derselbe einzelne harte, hellziegelrothe rhombische Krystalle, welche die angegebene Zusammensetzung besassen.

3) $7 PbO . 2 NO_4 + 3 HO$ Péligot, Bromeis. ($3 PbO . NO_5 + 4 PbO . NO_3 + 3 HO$). Wird die Lösung des von Proust dargestellten Salzes $2 PbO . NO_4 + HO$ mit Blei gekocht oder das neutrale salpetersaure Bleioxyd in verdünnter Lösung mit $1\frac{1}{2}$ Aeq. metallischem Eisen im Sieden erhalten, so entsteht unter Entwickelung von Stickstoffoxydgas eine gelbe Lösung, aus welcher beim Erkalten schwere, harte orangerothe Krystalle von der angegebenen Zusammensetzung sich absetzen. Dieselben bedürfen, nach Péligot, 1250 Thle. kaltes und 34 Thle. kochendes Wasser zur Auflösung, 100 Thle. derselben in Essigsäure gelöst, können noch 27 Thle. Bleisuperoxyd aufnehmen. Bei der Zersetzung durch Barytwasser erhält man ebenfalls salpetersauren und salpetrigsauren Baryt.

Bromeis erhielt einmal, als er das Salz darstellen wollte, ein anderes gleichfalls orangerothes aber glänzenderes Salz, von der Zusammensetzung $3 PbO . NO_3 + 4 PbO . NO_4 + 3 HO$.

Salpetrige Säure.

Untersalpetrige Säure. *Acide hyponitreux*, *Ac. azoteux.* Formel: NO_3. Die salpetrige Säure, die lange mit der Untersalpetersäure

verwechselt wurde, ist (1816) von Dulong entdeckt und in neuerer Zeit der Gegenstand ausführlicher Untersuchung, besonders von Fritzsche und Péligot, gewesen.

Die Säure verdankt namentlich zwei Quellen ihre Entstehung, sie bildet sich nämlich entweder aus den niederen, oder aus den höheren Oxydationsstufen des Stickstoffs. Von den niederen Oxydationsstufen ist es das Stickstoffoxyd, welches unter gewissen Umständen sich zu salpetriger Säure oxydirt. So sind z. B. in einem Gemenge von 4 Vol. Stickoxyd und 1 Vol. Sauerstoff der Stickstoff und Sauerstoff in dem Verhältniss vorhanden, dass sie salpetrige Säure bilden können. Dulong, der dieses Gemenge der beiden Gase durch eine U-förmige, auf — 20° C. abgekühlte Röhre leitete, erhielt eine grüne, sehr flüchtige Flüssigkeit, also nicht reine salpetrige Säure, sondern ein Gemenge aus dieser und Untersalpetersäure. Nach den Beobachtungen von Gay-Lussac wird Stickoxyd, ein Vierteljahr lang mit concentrirtem wässerigen Kali in Berührung gelassen, in der Weise zersetzt, dass sich $^1/_4$ Maass Stickoxydul bildet, und die entstandene salpetrige Säure sich sofort mit dem Kali vereinigt.

Wird getrocknetes Stickoxydgas mit wasserfreier Untersalpetersäure in der Kälte behandelt, so färbt sich dieselbe, nach Péligot, grün, unter Entweichen von Dämpfen, die sich in einer erkälteten Röhre zu einer äusserst flüchtigen, bläulichgrünen Flüssigkeit verdichteten ($NO_2 + NO_4$ geben $2\,NO_3$). Die Zersetzung ist jedoch, wie aus der Farbe der Flüssigkeit hervorgeht, nicht vollständig. Ebenso kann durch Einleiten von gewaschenem Stickoxyd in verdünnte Salpetersäure salpetrige Säure erhalten werden. Es bildet sich hierbei eine blaue Flüssigkeit, welche als eine Auflösung von salpetriger Säure in Salpetersäure zu betrachten ist, und aus welcher, nach Fritzsche, durch Destillation eine geringe Menge salpetriger Säure als tiefblaue Flüssigkeit resultirt.

Die salpetrige Säure findet sich auch unter den dampfförmigen Zersetzungsproducten, die sich bei der Behandlung von 1 Thl. Stärkmehl und 8 Thln. Salpetersäure bilden. Lässt man diese Producte, um sie zunächst zu trocknen, durch eine mehrere Fuss lange Chlorcalciumröhre und dann durch eine auf — 20° C. erkältete U-förmige Röhre gehen, so sammelt sich in dieser eine bei starker Kälte farblose, bei gewöhnlicher Temperatur grüne Flüssigkeit (Liebig). Péligot erhielt durch wiederholte Rectification derselben, eine bei — 2° C. siedende, dunkelgrüne Flüssigkeit, die bei der Analyse einen Gehalt von 33 Proc. Stickstoff ergab, also ein Gemenge aus Untersalpetersäure und salpetriger Säure darstellte. Vielleicht bilden sich bei der Einwirkung von Stärkmehl auf Salpetersäure Untersalpetersäure und Stickstoffoxyd, welche sich dann unvollständig zu salpetriger Säure umsetzen.

Fritzsche [1]) erhielt durch vorsichtige Destillation und Condensation der übergehenden Producte von grossen Mengen concentrirter Salpetersäure, welche in einer galvanischen Batterie angewandt worden war und in Folge davon eine blaue Färbung besass, ein dunkelgrünes Destillat, also ein Gemenge aus Untersalpetersäure und salpe-

---

[1]) Petersb. Acad. Bull. Bd. IX, S. 193; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIII, S. 86; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1851, S. 322.

triger Säure, und aus diesem, durch mehrmalige Rectification bei möglichst niedriger Temperatur eine rein indigblaue Flüssigkeit. Die Analyse ergab, dass dieselbe mindestens bis zu 93,4 Proc. aus salpetriger Säure bestand, und Fritzsche ist der Ansicht, dass die auf diese Art erhaltene tiefblaue Flüssigkeit die salpetrige Säure in so reinem Zustande darstelle, als diese nur zu erhalten sei, und erklärt derselbe den Verlust durch die hier unvermeidlichen Versuchsfehler.

Zur Darstellung grösserer Mengen der Säure bedient man sich, nach Fritzsche, am besten des folgenden Verfahrens.

Man erwärme rothe rauchende Salpetersäure, rectificire das Destillat bei höchst gelinder Wärme und fange die Producte in einer stark erkälteten Röhre auf, so wird man eine Flüssigkeit erhalten, welche vorzugsweise aus Untersalpetersäure besteht. Zu 92 Thln. (2 Aeq.) dieser auf — 20° C. abgekühlten Flüssigkeit setze man 45 Thle. (5 Aeq.) Wasser in der Weise zu, dass das Wasser, durch eine ausgezogene Glasröhre fliessend, nur tropfenweise in die stark bewegte Flüssigkeit fällt. Es bilden sich hierbei zwei nicht mischbare Schichten, eine obere grasgrüne und eine untere fast undurchsichtig erscheinende blaugrüne. Die untere Schicht ist vorzugsweise salpetrige Säure, die obere eine Auflösung von salpetriger Säure und Untersalpetersäure in Salpetersäurehydrat. Der Vorgang lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen: $2\,NO_4 + 5\,HO = HO.NO_5 + 4\,HO + NO_3$. Werden diese beiden Schichten nun in ein Wasserbad gebracht, so fängt die untere schon bei 0° C. an zu sieden, und es verdichtet sich unter beständigem Steigen des Siedepunktes in der stark erkälteten Vorlage eine rein indigblaue Flüssigkeit, während Stickoxydgas in reichlicher Menge entweicht. Die blaue Flüssigkeit besteht vorzugsweise aus salpetriger Säure, welche bei dem Versuche, sie nochmals zu destilliren, nur theilweise unzersetzt übergeht, indem ein grosser Theil derselben unter Auftreten von Stickstoffoxydgas zerlegt wird ($2\,NO_3$ geben $NO_4 + NO_2$). Durch diese Zersetzung ist auch das Auftreten von Stickstoffoxyd bei der obenerwähnten Destillation der beiden Flüssigkeitsschichten erklärt.

Die so erhaltene salpetrige Säure ist eine tief indigblaue, sehr flüchtige Flüssigkeit, welche rothbraune Dämpfe ausstösst, schon unter 0° vielleicht selbst schon unter — 10° C. siedet und in Wasser von 0° ziemlich löslich ist, die Auflösung ist schwach bläulich gefärbt und entwickelt bei der geringsten Erwärmung Stickstoffoxydgas ($3\,NO_3 + HO$ geben $NO_5 + 2\,NO_2 + HO$). Beim Kochen der Säure erhöht sich der Siedepunkt bis zu 28° C. und wird die Säure grösstentheils in Stickstoffoxydgas und Untersalpetersäure zerlegt. Diese Zersetzung beruht nach Fritzsche, der die Untersalpetersäure als eine Verbindung von Salpetersäure und salpetriger Säure betrachtet, auf der Neigung der Säure mit Salpetersäure die Verbindung $NO_3.NO_5$ einzugehen ($4\,NO_3 = 2\,NO_2 + NO_3.NO_5$). In Verbindung mit Wasser als Hydrat scheint die salpetrige Säure nicht bestehen zu können; wenigstens ist der Einwand von H. Reinsch, dass die von Fritzsche dargestellte Säure vielleicht nur das Hydrat der salpetrigen Säure sei, dadurch entkräftet, dass die Analyse einen Gehalt von mindestens 93,4 Proc. wasserfreier Säure ergab; das Hydrat $HO.NO_3$ würde nur 83,5 Proc. Säure enthalten.

Salpetrigsaure Salze. Die salpetrigsauren Salze können auf verschiedene Weise dargestellt werden. Dieselben sind mit wenigen Ausnahmen (z. B. Silbersalz) in Wasser löslich, sie sind theils farblos, theils gelb und meistens krystallisirbar. In der Hitze verpuffen sie mit brennbaren Körpern, für sich erhitzt entwickeln dieselben ihre Säure in Gestalt von Stickgas und Sauerstoffgas. Ihre wässerige Auflösung längere Zeit gekocht, wird allmälig unter Entweichung von Stickoxydgas in Salpetersäuresalz umgewandelt. Die Säure ist aus denselben nicht unzersetzt durch stärkere Säuren abzuscheiden, indem dieselbe im Moment des Freiwerdens zerlegt wird in Salpetersäure und Stickoxyd, welches durch Wiederoxydation die rothen Dämpfe der Untersalpetersäure bildet. Nicht nur die starken Säuren, wie Schwefelsäure, bewirken diese Zerlegung, sondern dieselbe wird auch durch schwächere Säuren, z. B. Essigsäure, eingeleitet. Aus Chlorgold und aus salpetersaurem Quecksilberoxydul fällen sie das Metall, aus Manganoxydul- oder Eisenoxydulsalzen schlagen sie unter Entwickelung von Stickstoffoxyd das Manganoxyd oder Eisenoxyd nieder (Fischer). Mit Vitriolöl, dem etwas Eisenvitriollösung zugefügt ist, geben sie eine dunkelrothe Färbung.

Die salpetrigsauren Salze entstehen zuweilen, wenn die salpetersauren Salze stark erhitzt werden. So bildet sich beim Glühen aus salpetersaurem Kali oder Natron unter Entwickelung von Sauerstoff salpetrigsaures Salz, immer aber gemengt mit Salpetersäuresalz und freiem Alkali. Aehnlich verhalten sich salpetersaurer Baryt, Strontian und einige andere salpetersaure Salze. Wird die Lösung einer solchen geschmolzenen Masse, aus salpetersaurem und salpetrigsaurem Salz mit freiem Alkali bestehend, mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd versetzt, so fällt das schwerlösliche salpetrigsaure Silberoxyd nieder und kann durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Umkrystallisiren rein erhalten werden. Aus diesem Salze lassen sich durch Wechselzersetzung mit den Chloriden der Metalle die entsprechenden salpetrigsauren Salze darstellen. So geben z. B. salpetrigsaures Silberoxyd, $AgO . NO_3$, mit einer Auflösung von Chlorcalcium, $Ca Cl$, zusammengerieben, unlösliches Chlorsilber, $Ag Cl$, und gelösten salpetrigsauren Kalk, $Ca O . NO_3$.

Auch durch Kochen des salpetersauren Salzes mit einem Ueberschuss der Base wird das salpetrigsaure Salz erhalten, so namentlich aus dem salpetersauren Bleioxyd durch Kochen mit metallischem Blei (Bleispäne) das basisch salpetrigsaure Bleioxyd, $4 Pb O . NO_3 + HO$, aus welchem man dann durch Behandeln der wässerigen Lösung mit Kohlensäuregas 3 Aeq. Bleioxyd entfernen, also das neutrale Salz gewinnen kann.

Auch durch höhere Oxydation der niederen Oxydationsstufen des Stickstoffs können salpetrigsaure Salze erhalten werden. So entsteht z. B. salpetrigsaures Kali, wenn man durch wässeriges Kali ein Gemenge von 1 Maass Sauerstoff mit 4 Maass Stickoxydgas leitet (Gay-Lussac). Werden die bei der Destillation der rothen rauchenden Salpetersäure entweichenden Dämpfe (vorzugsweise Untersalpetersäure) in Kali oder Natronlauge geleitet, bis diese neutralisirt ist, so erhält man eine Auflösung von salpetersaurem und salpetrigsaurem Kali, aus welcher durch Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd das salpetrigsaure Silberoxyd gefällt und abgeschieden werden kann. Hatte man statt Natron- oder Kalilösung eine Barytlösung angewandt, so erhält

man salpetersauren und salpetrigsauren Baryt, welche leicht durch Krystallisation zu trennen sind (Fritzsche). Ebenso können beträchtliche Mengen salpetrigsaurer Salze erhalten werden, wenn man die rothen Dämpfe, welche beim Erwärmen von Stärkmehl und Salpetersäure auftreten, mit Wasser und Basen zusammenbringt.

Salpetrigsaures Aethyloxyd, $C_4H_5O.NO_3$, salpetrigsaurer Aether. Früher als Salpeteräther, Salpeternaphta bezeichnet. Die Verbindung der salpetrigen Säure mit Aethyloxyd ist schon im Jahre 1681 durch Kunkel aufgefunden, gerieth dann in Vergessenheit, wurde 60 Jahre später noch einmal entdeckt, ihre Zusammensetzung ist aber erst von Dumas und Boullay festgestellt worden.

Das salpetrigsaure Aethyloxyd entsteht direct bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Alkohol und stellt eine schwach gelblich gefärbte, sehr flüchtige, angenehm riechende und eigenthümlich stechend schmeckende Flüssigkeit dar, deren specif. Gewicht 0,947 ist, sie siedet bei 15° C., (bei 16,4° C., Liebig), erzeugt beim Verdunsten eine starke Temperaturerniedrigung, ist sehr leicht entzündlich und verbrennt mit heller weisser Flamme. Mit Alkohol ist dasselbe in allen Verhältnissen mischbar und wird aus der Lösung durch Zusatz von Wasser wieder ausgefällt, Wasser allein nimmt dasselbe nur in geringer Quantität ($^1/_{48}$) auf.

Die Darstellung des Salpeteräthers ist der Gegenstand vieler Untersuchungen gewesen, und existiren darüber eine grosse Menge Vorschriften, von denen jedoch namentlich die, welche denselben durch Destillation von Salpetersäure und Alkohol darstellen, ein unreines Product liefern.

Die folgende, von Black angegebene und von Berzelius mit vielem Erfolg angewandte Darstellungsweise soll ein nur wenig verunreinigtes salpetrigsaures Aethyloxyd liefern. Man bringt in eine cylindrische Flasche, die wenigstens dreimal so hoch als breit ist, 9 Thle. 90procentigen Alkohol, giesst hierauf mittelst einer Trichterröhre mit feiner Oeffnung, die bis auf den Boden der Flasche reicht, 4 Thle. destillirtes Wasser, und hierauf durch dieselbe Röhre 8 Thle. concentrirte rauchende Salpetersäure. Wenn man vorsichtig eingiesst, so erhält man so drei getrennte Schichten, die die Flasche bis zu ungefähr $^4/_5$ ihres Inhaltes anfüllen und von denen die obere Alkohol, die mittlere Wasser und die untere Säure ist.

Man stellt das Ganze nun an einen Ort, dessen Wärme die Temperatur von 15° C. nicht überschreitet und überlässt sie dann, ohne sie weiter zu bewegen, 2 bis 3 Tage sich selbst. Indem sich die Säure und der Alkohol in dem Wasser allmälig begegnen, wird dieses gelinde getrübt, dann blau und gelb gefärbt und zuletzt wieder klar und farblos, zugleich wird zuerst Kohlensäure und dann Stickoxydgas entwickelt, durch welche Gasentwickelung ein eigenthümlich klingender Ton entsteht. Zu Ende der Operation tritt auch etwas Stickoxydul auf. Da diese Gase eine beträchtliche Menge Salpeteräther mit fortnehmen, so leitet man dieselben durch eine gebogene feine Glasröhre, welche man gleich anfangs mit einem gut schliessenden Kork auf der Flasche befestigt hat, in Alkohol, der den Salpeteräther aufnimmt und daher vortheilhaft zur Darstellung einer neuen Menge verwandt werden kann. Zuletzt hat man nur noch zwei Schichten, eine untere farblose, welche saures Wasser ist, und eine obere gelbliche, aus salpetrig-

saurem Aethyloxyd bestehend. Dieselbe ist abzunehmen und weiter zu reinigen (siehe unten).

Reinen Salpeteräther erhält man, nach Liebig, in reichlicher Menge, wenn man salpetrigsaures Gas in kalten Alkohol einleitet. Man entwickelt das salpetrigsaure Gas aus Stärkmehl und Salpetersäure und leitet dasselbe durch eine gut abgekühlte Röhre bis auf den Boden einer abgekühlten Woulff'schen Flasche, in der sich eine Mischung von 2 Thln. 85procentigen Alkohol und 1 Thl. Wasser befindet. Der zweite Tubulus steht durch eine kurze Glasröhre mit einem Kühlapparat in Verbindung, der durch Eiswasser gut abgekühlt wird. Die salpetrige Säure bildet mit dem Aethyloxyd des Alkohols salpetrigsaures Aethyloxyd, welches sich verflüchtigt und aus der gut abgekühlten Röhre des Kühlapparats in beständigem Strome ausfliesst. Jede Erwärmung ist zu vermeiden, wenn das Product reiner Salpeteräther sein soll.

Nach J. Grant [1]) erhält man den Aether auch, wenn man Stärkmehl mit Weingeist mengt, Salpetersäure hinzusetzt und wenn nöthig schwach erwärmt.

E. Kopp hat gefunden, dass man reinen (namentlich aldehydfreien) Salpeteräther erhält, wenn man gleiche Volumina Alkohol und Salpetersäure mit feinen Kupferdrehspänen in eine Retorte bringt und die Producte durch einen gut abgekühlten Kühlapparat gehen lässt. Die Einwirkung sei selbst bei grossen Mengen niemals stürmisch und ein Erwärmen fast nicht nöthig. Das Kupfer oxydirt sich hierbei auf Kosten der Salpetersäure, die zu salpetriger Säure wird und diese im *status nascens* vereinigt sich sofort mit dem Aethyloxyd des Alkohols.

Jonas [2]) fand, dass man sich ebenso gut der Eisendrehspäne bedienen kann, und dass auch bei dieser Darstellung die Zerlegung ohne Anwendung äusserer Wärme vor sich geht und man einen fast säurefreien Salpeteräther erhält.

Das unreine salpetrigsaure Aethyloxyd wird durch Schütteln mit Wasser und wenn Aldehyd oder freie Säure darin enthalten sind, auch mit verdünnter Kalilauge gereinigt, hierauf über Chlorcalcium getrocknet und zuletzt über trockenem salpetersauren Kalk rectificirt, oder man lässt seinen Dampf zuerst durch Wasser, hierauf durch eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre und endlich durch einen gut erkälteten Kühlapparat streichen.

Die Gegenwart von Aldehyd in dem Salpeteräther, von welchem er schwierig zu trennen ist, giebt sich durch eine Bräunung mit alkoholischer Kalilauge zu erkennen.

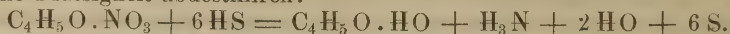
Von wässeriger Kalilauge wird diese Aetherart nur langsam angegriffen. Selbst damit geschüttelt oder mehrere Stunden lang in Berührung gelassen, wird sein Volumen nicht merklich vermindert. Alkoholische Kalilauge dagegen erzeugt damit salpetrigsaures Kali. Der Dampf des salpetrigsauren Aethyloxyds durch eine glühende Röhre geleitet, zerfällt in Kohlensäure, Kohlenwasserstoff, Stickgas, Blausäure und noch mehrere Producte. Schwefelwasserstoff wirkt, nach E. Kopp [3]), rasch und

---

[1]) Pharm. Journ. Trans. X, S. 244; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVI, S. 282; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1850, S. 468. — [2]) Arch. d. Pharm. [2.] Bd. LXII, S. 9; Pharm. Centralbl. 1850, S. 479; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1850, S. 468.

[3]) Quesneville, Revue scientifique T. XXVII, p. 273; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1847 u. 1848, S. 689.

heftig auf dasselbe ein; wie Hunt bestätigt, schlägt sich Schwefel nieder, und aus der überstehenden Flüssigkeit lässt sich eine ammoniakalische Flüssigkeit abdestilliren:



$$C_4H_5O.NO_3 + 6HS = C_4H_5O.HO + H_3N + 2HO + 6S.$$

Mit Wasserstoff im *status nascens* (Zink und Salzsäure) bei 0° C. zusammengebracht, wird der Aether zersetzt unter Bildung von Ammoniak und Aethylamin (Geuther).

In hermetisch verschlossenen Gefässen erleidet der Salpeteräther, besonders aber bei Gegenwart von Feuchtigkeit, allmälig eine Zersetzung unter Freiwerden von Säure und Stickoxydgas, wodurch dann eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul gebräunt wird. Daher zersprengt derselbe leicht die Gefässe, in denen man ihn aufbewahrt, und es ist deshalb gut, ihn in starke Glasflaschen, welche nicht mehr als eine Unze fassen, zu füllen und an einem kühlen Orte aufzubewahren. Diese Zersetzung scheint in einem ganz reinen Product nicht so leicht stattzufinden.

Unreines salpetrigsaures Aethyloxyd mit Weingeist verdünnt, ist der sogenannte Salpeteräther-Weingeist oder versüsster Salpetergeist (s. d. S. 125).

Salpetrigsaures Ammoniumoxyd, $NH_4O.NO_3 + 2HO$. Man erhält eine Lösung desselben durch Zusammenreiben von salpetrigsaurem Silberoxyd mit Salmiak und Wasser oder durch Zersetzung von salpetrigsaurem Bleioxyd mit schwefelsaurem Ammoniak. Aus den so gewonnenen Lösungen kann der Rückhalt an Metall (in Folge der Bildung von Doppelsalzen) durch Schwefelwasserstoff entfernt werden. Millon[1]) bereitet sich eine Lösung dieses Salzes, indem er die bei der Destillation von salpetersaurem Bleioxyd sich entwickelnden Dämpfe in Ammoniakflüssigkeit, welche durch eine Kältemischung abgekühlt wird, leitet. Beim Verdunsten der Lösung über Kalk bei gewöhnlicher Temperatur wird das trockene Salz erhalten. Millon liess seine Lösung über Aetzkalk in einer Ammoniak enthaltenden Atmosphäre verdunsten, wobei das salpetrigsaure Ammoniak zuerst krystallisirt. Schönbein[2]) hat gefunden, dass, wenn Platinmohr mit Ammoniak benetzt der Einwirkung von Sauerstoff ausgesetzt wird, sehr bald salpetrigsaures Ammoniak sich bildet, welches mit Wasser ausgezogen werden kann. Wöhler und Tuttle fanden, dass Kupfer ebenfalls diese Oxydation des Ammoniaks auf verschiedenem Wege bewirkt. Das Salz bildet eine undeutliche Krystallmasse oder, nach N. W. Fischer[3]), nadelförmige Krystalle, die luftbeständig sind, beim Erhitzen für sich aber in Wasser und Stickgas zerfallen. Ihre wässerige Lösung wird schon bei 50° C. in gleicher Weise zersetzt ($NH_4O.NO_3 = 4HO + 2N$). Millon beobachtete, dass diese Zersetzung besonders dann schnell vor sich geht, wenn man der Lösung einen Tropfen Salpeter-, Salz- oder Schwefelsäure zusetzt, dass dagegen der Zusatz von Ammoniak die Zerlegung hindert.

Salpetrigsaures Amyloxyd: $C_{10}H_{11}O.NO_3$. Diese von Balard 1844 entdeckte Aetherart ist eine schwach gelbliche, beim jedes-

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XIX, p. 255; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1847 u. 1848, S. 384. — [2]) Berl. Acad. 1856, S. 580. — [3]) Pogg. Annal. Bd. LXXIV, S. 115. Im Ausz.: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVIII, S. 224; Jahresber. 1847 u. 1848, S. 384.

maligen Erwärmen sich dunkelfärbende Flüssigkeit, von dem salpetrigsauren Aethyloxyd ähnlichem Geruch und 0,877 specif. Gewicht, siedet nach Balard bei 96° C., nach Riekher[1]) bei 91° C.; sein Dampf besitzt eine röthlich gelbe Farbe, und wenn derselbe eingeathmet wird, bewirkt er heftige Kopfschmerzen.

Am reinsten erhält man den Aether durch Einleiten von salpetriger Säure in Amyloxydhydrat, welches in einer erhitzten Retorte sich befindet, und Auffangen der flüchtigen Producte. Durch fractionirte Rectification des Destillats (eine Mischung von Amyloxydhydrat und salpetrigsaurem Amyloxyd) und besonderes Auffangen des bei 96° C. übergehenden, erhält man leicht einen ziemlich reinen Aether.

Alkoholische Kalilösung zersetzt denselben rasch in salpetrigsaures Kali und wahrscheinlich in Amyloxyd-Aethyloxyd, wässeriges Kali dagegen wirkt nur langsam darauf ein. Wird der Aether auf schmelzendes Kali getropft, so findet anfangs eine Entflammung statt, und es wird valeriansaures Kali gebildet. Beim Erwärmen mit in Wasser suspendirtem Bleisuperoxyd zerlegt er sich, nach Riekher, in Amyloxydhydrat, salpetersaures und salpetrigsaures Bleioxyd.

Salpetrigsaurer Baryt: $BaO.NO_3 + HO$. Man glühe salpetersauren Baryt gelinde und nicht zu lange, damit nicht zu viel freier Baryt entstehe, löse den Rückstand in Wasser, fälle den freien Baryt mit Kohlensäure, dampfe ab, löse wieder in Wasser, filtrire vom ungelösten kohlensauren Baryt ab und dampfe zur Krystallisation ab (Hess). Fischer glüht den salpetersauren Baryt, löst den Rückstand, fällt den freien Baryt mit Kohlensäure, den salpetersauren aus der concentrirten wässerigen Lösung durch Weingeist und lässt dann krystallisiren. Fritzsche leitet die aus rauchender Salpetersäure durch Erhitzen entwickelten Dämpfe in Barytwasser, dampft ab, zieht die trockene Masse (eine Mischung aus salpetersaurem und salpetrigsaurem Baryt) mit wenig Wasser aus, welches den salpetersauren Baryt zurücklässt und dampft die Lösung ab.

Das so dargestellte Salz ist luftbeständig, in Wasser und Weingeist leicht löslich, und soll, nach Fischer, zwei Krystallisationsformen zeigen, entweder bilde es regulär hexagonale, nadelförmige Prismen oder dicke rhombische Prismen von $71^3/_4$°.

Salpetrigsaures Bleioxyd. a) Viertelsaures: $4PbO.NO_3 + HO$ (Berzelius). Man kocht in einem langhalsigen Kolben ungefähr 12 Stunden lang eine Mischung von 1 Thl. einfach salpetersaurem Bleioxyd mit $1^1/_2$ Thln. oder mehr Blei und ungefähr 50 Thln. Wasser, filtrirt und kühlt zum Krystallisiren ab. Das Salz bildet, nach Chevreul, blass fleischrothe, seidenglänzende, zu Sternen vereinigte Nadeln; bei raschem Abkühlen der Lösung auch ein weisses Pulver (Péligot), Th. Bromeis[2]) erhielt dasselbe ausserdem noch von hellgrünbrauner Farbe. In trockenem Zustande ist dasselbe luftbeständig, verliert sein Wasser erst über 100° C. (Péligot), wobei schon etwas Säure mit weggeht (Chevreul), beim Glühen wird alle Säure ohne Schmelzung ausgetrieben (Berzelius). Es reagirt stark alkalisch und löst sich nach Chevreul in 33 Thln., nach Péligot in 34,5 Thln. kochenden Wassers auf, von kaltem Wasser bedarf es nach Péligot 1250 Thle., nach Chevreul 143 Thle. von 25° C. zur Lösung. Es ist in concen-

[1]) Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1847 u. 1848, S. 699. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXII, S. 38; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1849, S. 278.

trirter Essigsäure löslich und man erhält, wenn man die Essigsäure allmälig zusetzt, also alle Erhitzung vermeidet, ohne Gasentwickelung eine gelbe Flüssigkeit. Die essigsaure Lösung von 100 Thln. Salz nimmt noch 49,5 Thle. Bleisuperoxyd auf.

b. Drittelsaures Salz: $3\,PbO . NO_3$. Dieses Salz, dessen Existenz von Péligot nicht angenommen ist, entsteht, nach Th. Bromeis, immer, wenn man das orangerothe Salz $7\,PbO, 2\,NO_4 + 3\,HO$ (siehe unten) einige Stunden lang über Blei kocht; es setzt sich dasselbe dann nach dem Erkalten der Flüssigkeit an die Wandungen in kleinen, meist zu concentrischen Gruppen vereinigten Krystallnadeln ab, welche bald feuerrothe, bald grüne Farbe besitzen, in beiden Fällen aber gleich zusammengesetzt sind.

c. Halbsaures Salz: $2PbO . NO_3 + HO$. Eine geringe Menge dieser Verbindung bildet sich, nach Bromeis, wenn das Salz $2\,PbO . NO_4 + HO$ (s. S. 181) über Blei einige Zeit lang gekocht wird, es setzen sich dann auf den Krystallen des gelben Salzes lange goldgelbe Nadeln (zwillingsartig verwachsene rectanguläre Prismen mit rhombischen Pyramiden) ab.

d. Neutrales Salz: $PbO . NO_3$. Wird durch die Lösung des viertelsauren Salzes in heissem Wasser ein Strom Kohlensäuregas geleitet, so fallen, nach Péligot, $^3/_4$ der Base als kohlensaures Salz nieder, und man erhält eine gelbe Lösung, welche freiwillig oder im Vacuum verdunstet, gelbe lange Säulen (Péligot), oder gelbe Blättchen (Chevreul) des neutralen Salzes absetzt. Dieselben sind leicht zersetzbar, in Wasser sehr leicht löslich, sie enthalten nach Nicklès[1]) 1 Aeq., nach Gomès[2]) 2 Aeq. Krystallwasser.

Ausser diesen Verbindungen existiren noch einige Doppelverbindungen von salpetersaurem mit salpetrigsaurem Salz, welche jetzt häufig als untersalpetersaures Bleioxyd aufgeführt werden und daher unter Untersalpetersäure (S. 181) schon erwähnt sind.

Salpetrigsaures Bleioxyd-Kali bildet, nach H. W. Fischer, orangegelbe, sechsseitige monoklinometrische Krystalle.

Salpetrigsaures Kali: $KO . NO_3$. Der gewöhnliche Kalisalpeter längere Zeit geglüht, verwandelt sich in ein Gemenge von salpetersaurem und salpetrigsaurem Kali. Wird diese Salzmasse mit Wasser ausgezogen und die Lösung abgedampft, so schiessen zuerst die Krystalle des salpetersauren Kalis an, und dann erst krystallisirt das salpetrigsaure Kali, jedoch stark verunreinigt durch anhängende Mutterlauge. Ein reineres Salz stellte Fischer dar, indem er die Lösung, nachdem der Salpeter auskrystallisirt war, mit verdünnter Essigsäure und dem doppelten Volumen Weingeist versetzte, wobei sich noch mehr Salpeter ausscheidet und die Flüssigkeit sich in zwei Schichten trennt, von denen die obere eine weingeistige Lösung von essigsaurem Kali ist, die untere aber das salpetrigsaure Salz in Auflösung hält. Diese letztere Schicht, über Schwefelsäure abgedunstet, liefert undeutliche Krystalle des salpetrigsauren Kalis.

Durch Wechselzersetzung von salpetrigsaurem Silberoxyd oder Bleioxyd, ersteres mit Chlorkalium, letzteres mit kohlensaurem Kali,

---

[1]) Compt. rend. T. XXVII, p. 244; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1847 u. 1848, S. 385. — [2]) Compt. rend. T. XXXIV, p. 187; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LV, S. 355; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1852, S. 396.

kann eine sehr reine Lösung erhalten werden. Neben salpetersaurem Salz bildet es sich auch, wenn die Dämpfe von Untersalpetersäure, oder die aus Stärkmehl und Salpetersäure entwickelte salpetrige Säure in Kalilauge geleitet werden (Fritzsche).

A. Stromeyer[1]) empfiehlt, Salpeter in einem eisernen Tiegel zu schmelzen und zu 1 Thl. desselben 2 Thle. Blei unter stetem Umrühren zuzusetzen, wo sich das Blei schon bei dunkler Glühhitze oxydirt, alsdann die Hitze mit Vorsicht zu steigern, um die Oxydation zu vollenden, die erkaltete Masse mit Wasser auszuziehen, aus der Flüssigkeit einen geringen Gehalt an Bleioxyd mit Kohlensäure, und das noch gelöst bleibende Bleioxyd mit Schwefelammonium zu fällen, zur Trockene einzudampfen und den Rückstand, zur Zerstörung von etwas unterschwefligsaurem Kali, bis zum Schmelzen zu erhitzen. Das entsprechende Natronsalz lässt sich ebenso darstellen.

A. Vogel d. J.[2]) hat Untersuchungen über die Zersetzung der salpetersauren Salze durch Kohle angestellt und gefunden, dass die Oxydation des Kohlenstoffs durch schmelzenden Salpeter vollständig und ohne Feuererscheinung vor sich geht, sobald die Temperatur den Schmelzpunkt des Salpeters kaum übersteigt. Je nach der Temperatur und den relativen Mengen der Kohle befindet sich das Kali nach dem Zersetzungsprocess als salpetrigsaures und kohlensaures Kali, begleitet von unzersetztem salpetersauren Kali im Rückstande ($KO . NO_5 + C = KO . NO_3 + CO_2$). Vogel schlägt deshalb vor, auf diesem Wege das salpetrigsaure Kali darzustellen.

Salpetrigsaures Kali bildet sich auch bei Einwirkung von überschüssigem Ammoniak auf übermangansaures Kali (Cloëz und Guignet).

Das reine Salz ist eine weisse krystallinische, nicht alkalisch reagirende, zerfliessliche Salzmasse, welche, mit starken Säuren übergossen, Stickoxydgas ausgiebt und deshalb für eine Verbindung von Kali mit Stickstoffoxyd gehalten wurde. Mitscherlich widerlegte diese Ansicht, indem er zeigte, dass die freiwerdende salpetrige Säure in Salpetersäure und Stickstoffoxyd zerfällt ($3 NO_3 = NO_5 + 2 NO_2$).

Salpetrigsaurer Kalk: $CaO . NO_3$. Zur Darstellung desselben zersetzt man, nach Fischer, eine siedend heisse Lösung von salpetrigsaurem Silberoxyd mit Kalkwasser, filtrirt, behandelt mit Schwefelwasserstoffgas und dann mit Kohlensäure (zur Entfernung des überschüssigen Silbers und Kalks) filtrirt und verdampft bei gelinder Wärme. Die Krystalle desselben sind prismatisch, zerfliessen an der Luft und sind in wasserfreiem Alkohol unlöslich.

Salpetrigsaures Kobaltoxydul-Kali. Eine Lösung von salpetrigsaurem Kali bringt in einer Lösung von salpetersaurem Kobaltoxydul einen schönen gelben Niederschlag hervor, den Fischer, der ihn zuerst darstellte, als salpetrigsaures Kobaltoxydul-Kali betrachtete. Saint-Evre[3]) hat über denselben vielfache Untersuchungen angestellt und ist zu folgenden Resultaten gekommen.

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVI, S. 330. — [2]) Aus d. Abhandl. d. Akad. zu München in N. Jahrb. d. Pharm. Bd. IV, S. 1. — [3]) Compt. rend. T. XXXIII, p. 166; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIV, S. 84; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1851, S. 359 u. Compt. rend. T. XXXV, p. 552; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVIII, S. 185; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXVIII, p. 177; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1852, S. 401.

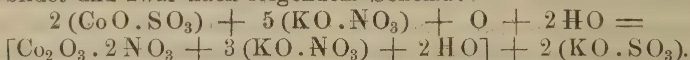
Der Niederschlag entsteht, wenn zu einer sauren Lösung von salpetersaurem Kobaltoxydul allmälig eine Lösung von salpetrigsaurem Kali zugefügt wird, unter Bildung von Stickoxyd und salpetersaurem Kali. Er entsteht ferner, wenn man salpetersaures Kobaltoxydul mit einem schwachen Ueberschuss von Kali bis zur Bildung von rosenrothem Kobaltoxydulhydrat fällt und in das Gemenge Stickoxydgas leitet, oder indem man aus salpetersaurem Kobaltoxydul mittelst Kali blaues basisches Salz fällt, dieses mit einem schwachen Ueberschuss von salpetrigsaurem Kali zusammenbringt und mittelst einer Pipette einen dünnen Strahl von Salpetersäure zufliessen lässt, wobei Stickoxyd, salpetersaures Kali und die gelbe Verbindung sich bilden.

Unter dem Mikroskop zeigt die so dargestellte schöngelbe Verbindung vierseitige Prismen mit Pyramidenflächen, ist bei gewöhnlicher Temperatur fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, in siedendem Wasser unter Entwickelung saurer farbloser Dämpfe löslich; aus der röthlichen Lösung kann durch Abdampfen ein anderes citronengelbes Salz erhalten werden.

Von Salpetersäure und Salzsäure wird dieselbe in der Kälte nicht aufgelöst, beim Sieden aber wird sie unter Entwickelung salpetriger Dämpfe zersetzt; beim Erhitzen für sich wird sie orangegelb, giebt Dämpfe von Wasser, Untersalpetersäure und Salpetersäure aus und hinterlässt einen Rückstand von Kobaltoxyd, Co_2O_3, und salpetrigsaurem Kali.

Die Zusammensetzung dieser Verbindung fand St. Evre der empirischen Formel $2(N_2O_8 . CoO . KaO) + HO$ entsprechend und er betrachtete dieselbe als eine Verbindung von Salpetersäuresalz mit salpetrigsaurem; ihre Bildung erläutert derselbe nach dem Schema $CoO . NO_5 + 2NO_5 + 4(KaO . NO_3) = 3(KaO . NO_5) + 2NO_2 + (N_2O_8 . CoO . KaO)$.

Nach A. Stromeyer ist diese Verbindung salpetrigsaures Kobaltoxyd-Kali: $Co_2O_3 . 2NO_3 + 3(KO \cdot NO_3) + 2HO$ (bei 100° C. getrocknet). Bezüglich der Bildung derselben bemerkt er, dass bei dem Mischen neutraler Lösungen von Kobaltoxydulsalzen und salpetrigsaurem Kali nicht sofort ein Niederschlag entsteht, sondern dieser sich erst allmälig von der Oberfläche aus, und zwar unter Sauerstoffabsorption bildet und zwar nach folgendem Schema:



$$2(CoO . SO_3) + 5(KO . NO_3) + O + 2HO =$$
$$[Co_2O_3 . 2NO_3 + 3(KO . NO_3) + 2HO] + 2(KO . SO_3).$$

Wegen ihrer schönen Farbe und Unveränderlichkeit hält St. Evre die Verbindung in der Malerei anwendbar und O. Köttig[1]) und Stromeyer[2]) haben durch Versuche die Angabe von Fischer bestätigt, dass sich die Verbindung zur Trennung des Kobalts vom Nickel eignet, da salpetrigsaures Kali in den Lösungen der Nickeloxydulsalze nicht einen ähnlichen Niederschlag hervorbringt.

Salpetrigsaures Kupferoxyd. Durch Fällen des salpetrigsauren Bleioxyds mittelst Kupfervitriols und Filtriren erhält man eine grüne Flüssigkeit, die sich an der Luft, besonders beim Erwärmen, zu salpetersaurem Kupferoxyd oxydirt (Berzelius).

Salpetrigsaure Magnesia. Eine blättrige, zerfliessliche, in der

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXI, S. 33; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1854, S. 735. — [2]) Ebendas. Bd. LXI, S. 41; ebendas. S. 736.

Wärme leicht zersetzbare, in Alkohol unlösliche Salzmasse, welche entsteht, wenn man eine Lösung von salpetrigsaurem Silberoxyd mit Magnesia kocht, mit Schwefelwasserstoff (zur Abscheidung des noch vorhandenen Silbersalzes) behandelt, filtrirt, abdampft und zuletzt über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten lässt (Fischer).

Salpetrigsaures Manganoxydul. Bildet nach Mitscherlich eine zerfliessliche Salzmasse.

Salpetrigsaures Methyloxyd: $C_2H_3O \cdot NO_3$. Dieser von Strecker entdeckte Aether ist bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas, welches durch starke Kälte zu einer Flüssigkeit verdichtet wird, die bei — 12° C. siedet. Sein Geruch ist dem des salpetrigsauren Aethyloxyds ähnlich, es besitzt im flüssigen Zustande ein specifisches Gewicht gegen 0,991 und verbrennt mit grünlicher fahler Flamme.

Es entsteht leicht, wenn Holzgeist mit Salpetersäure unter Zusatz von metallischem Kupfer oder arseniger Säure behandelt wird. Die weniger flüchtigen Producte verdichten sich zunächst in einer bis auf 0° abgekühlten Vorlage, während das gasförmige salpetrigsaure Methyloxyd aus dieser zunächst durch Kalilauge, dann durch Eisenvitriol und eine Chlorcalciumröhre streicht und so gereinigt und getrocknet in eine U-förmige bis auf — 30° bis 40° C. abgekühlte Röhre gelangt und sich darin zu einer Flüssigkeit verdichtet.

Nach Strecker findet sich diese Verbindung auch unter den gasförmigen Zersetzungsproducten des Brucins mittelst Salpetersäure.

Salpetrigsaures Natron: $NaO \cdot NO_3$. Der Chilisalpeter wird durch Erhitzen leichter in salpetrigsaures Salz verwandelt, als der Kalisalpeter, aber es entsteht dabei auch mehr freies Alkali. Zur Darstellung des reinen Salzes verfährt man, nach Fischer, wie bei der Darstellung des Kalisalzes. Die weingeistige Lösung theilt sich aber hier nicht in zwei Schichten, und in dem wässerigen Weingeiste findet sich neben dem salpetrigsauren Natron noch etwas essigsaures und salpetersaures Natron aufgelöst. Man dampft aus diesem Grunde diese weingeistige Lösung zur Trockne und setzt den Rückstand der Luft aus. Das zerfliessliche salpetrigsaure Natron kann dann abgegossen werden und liefert über Schwefelsäure abgedunstet krystallinisches Salz. Im Allgemeinen sind seine Eigenschaften die des Kalisalzes, es unterscheidet sich von demselben aber durch seine Löslichkeit in Weingeist.

Salpetrigsaures Nickeloxydul-Kali, bildet kleine, röthlichbraune Octaëder, die in Wasser leicht zu einer grünen Flüssigkeit löslich sind und welche, obgleich schwierig, beim Vermischen einer salpetersauren Nickeloxydullösung mit überschüssigem salpetrigsauren Kali erhalten werden. Beim Vermischen und Abdunsten ist die Anwendung selbst der geringsten Wärme zu vermeiden (Fischer).

Salpetrigsaures Palladiumoxydul-Kali, wie das vorhergehende Doppelsalz dargestellt; sind die Lösungen concentrirt, so scheidet sich dasselbe beim Vermischen sogleich als weisses Pulver ab, aus verdünnten Lösungen durch Verdunsten in gelben (bei einem Versuche in rothen) Krystallen zu erhalten. Es ist im Wasser leicht löslich und krystallisirt in drei verschiedenen Formen; in höherer Temperatur wird das Palladiumsalz zuerst zersetzt und Palladium und salpetrigsaures Kali bleiben zurück (Fischer).

Salpetrigsaures Quecksilberoxydul ist noch nicht mit Sicherheit bekannt. Gasförmige Untersalpetersäure verwandelt das Queck-

silber unter Bildung von Stickoxyd in ein weisses krystallinisches Salz. Dasselbe ist, nach Gerhardt[1]), jedoch nicht salpetrigsaures Quecksilberoxyd, sondern einfach-salpetersaures Quecksilberoxydul. Das von Lefort für salpetrigsaures Quecksilberoxydul gehaltene gelbe Salz besteht, nach Gerhardt, aus salpetersaurem Quecksilberoxydoxydul.

Salpetrigsaures Silberoxyd, $AgO . NO_3$, durch wechselseitige Zersetzung von salpetrigsaurem Alkali mit salpetersaurem Silberoxyd erhalten. Aus kalten Lösungen scheidet es sich als ein weisses haarförmiges Pulver (Mitscherlich, Fischer), aus heissen Lösungen in grösseren Prismen aus. In kleineren Mengen erscheint dasselbe weiss, in grösseren gelblich, bei gewöhnlicher Temperatur bedarf es 300 Thle. Wassers zur Lösung, siedendes Wasser nimmt es leicht auf. Persoz[2]) beobachtete, dass das salpetersaure Silberoxyd noch unter der Rothglühhitze Sauerstoff entwickele und sich theilweise in salpetrigsaures Salz umwandele. Dieses zersetze sich leicht in höherer Temperatur, wenn nicht ein anderes salpetersaures Salz noch zugegen sei, dieses salpetersaure Salz könne auch salpetersaures Kali oder Natron sein. Er empfiehlt daher, gleiche Theile salpetersaures Kali und salpetersaures Silberoxyd zu erhitzen und aus der heissen Lösung das salpetrigsaure Silberoxyd krystallisiren zu lassen. Er erhielt so dünne Nadeln, welche in kaltem Wasser nur wenig löslich waren.

Salpetrigsaures Silberoxyd-Kali. Dieses Doppelsalz entsteht, nach Fischer, beim Vermischen einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd mit überschüssigem salpetrigsauren Kali. Es scheidet sich entweder sogleich aus oder krystallisirt nach einiger Zeit; es besitzt eine gelbliche Farbe, ist bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständig, wird aber beim Erhitzen, ebenso durch die Einwirkung von Wasser in seine Bestandtheile zerlegt (Fischer).

Salpetrigsaurer Strontian. Seine Darstellung ist wie die des entsprechenden Barytsalzes, nur muss man zur Entfernung des salpetersauren Strontians viel weiter eindampfen. Er krystallisirt in feinen Nadeln und zerfliesst langsam an feuchter Luft. *Br.*

Salpetersäuren, Erkennung und Bestimmung derselben.

Erkennung der Salpetersäure und salpetrigen Säure. Da alle salpetersauren Salze — mit Ausnahme weniger basischer — löslich in Wasser sind, so kann man die Salpetersäure aus ihren Verbindungen nicht in Form unlöslicher Salze ausscheiden, sondern man muss sich anderer Mittel zu ihrer Auffindung bedienen.

Wenn man eine Auflösung von Indigo in Schwefelsäure für sich kocht, so erleidet dieselbe keine Veränderung; wird derselben aber eine Flüssigkeit zugefügt, welche nicht zu verdünnte freie Salpetersäure enthält, so wird die blaue Farbe des Indigos zerstört. Wenn die Salpetersäure in der zu untersuchenden Flüssigkeit nicht frei ist, so scheidet man sie durch Zusatz von etwas Schwefelsäure ab, oder, noch besser, man giebt Schwefelsäure gleich im Ueberschuss in die Indigoflüssigkeit, wodurch man gleich erkennt, ob dieselbe frei von Salpetersäure oder schwefelsaurem Stickoxyd ist, und erst wenn die Indigolösung

---

[1]) Compt. rend. par Laurent et Gerhardt. 1849, p. 225; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1849, S. 288. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXIII, p. 48; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1847 u. 1848, S. 385.

durch die Schwefelsäure durchaus unverändert geblieben, setzt man die auf Salpetersäure zu untersuchende Flüssigkeit zu. Die Salze der salpetrigen Säure zeigen dieselbe Reaction, sind aber leicht daran zu erkennen, dass dieselben, mit Schwefelsäure übergossen, sogleich die charakteristischen rothen Dämpfe der Untersalpetersäure ausgeben, was von salpetersauren Salzen nur bei denen der Fall ist, in welchen die Base durch die Säure höher oxydirt wird. Auch einige Säuren des Chlors zeigen dieselbe Einwirkung auf Indigo, sie sind aber leicht von den Salpetersäuresalzen dadurch zu unterscheiden, dass dieselben, für sich in einer Glasröhre erhitzt, Chlormetalle zurücklassen.

Sehr befriedigende Resultate giebt die folgende Probe auf Salpetersäure: Man vermischt die zu untersuchende Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen Schwefelsäure, am besten in einem Probirröhrchen, lässt erkalten und giesst dann unter Vermeidung von Erwärmung vorsichtig eine concentrirte Eisenvitriollösung zu, so dass dieselbe als getrennte Schicht obenauf schwimmt. Ist Salpetersäure vorhanden, so wird die Farbe dieser Eisenvitriollösung dunkel, indem sie nämlich das bei der Oxydation eines Theils des Eisenoxyduls zu Eisenoxyd durch die Salpetersäure frei gewordene Stickoxydgas aufnimmt. Bei äusserst geringen Spuren von Salpetersäure zeigt sich nur an der Berührungslinie der beiden Schichten eine röthliche Färbung. Auch vor diesem Versuch muss man sich erst überzeugen, dass die angewandte Schwefelsäure durchaus frei von Salpetersäure oder schwefelsaurem Stickoxyd war, reine Schwefelsäure hat keine Wirkung auf eine darauf gebrachte Eisenvitriollösung. Auch hier geben sich salpetrigsaure Salze, welche, wie oben bemerkt, dieselbe Färbung zeigen, beim Zusatz von Schwefelsäure zu erkennen.

J. Higgins[1]) hat zur Nachweisung sehr kleiner Mengen von Salpetersäure das nachstehende Verfahren angewandt. Die zu prüfende Flüssigkeit wurde mit einem Sechstel ihres Volumens concentrirter Schwefelsäure übergossen, bis nahe zum Sieden erhitzt, abgekühlt und dann ein Tropfen Stärkekleister und hierauf einige Tropfen einer Jodkaliumlösung zugefügt, die so verdünnt ist, dass sie mit Schwefelsäure allein keine blaue Reaction hervorbringt, wozu auf 1 Thl. Jodkalium 20 Thle. Wasser erforderlich sind. Die Jodkaliumlösung darf nur zu der kalten und nicht zu viel Schwefelsäure enthaltenden Mischung gesetzt werden. Bei Gegenwart von Salpetersäure tritt die Färbung in 10 Minuten ein, im entgegengesetzten Falle bläuet sich die Mischung erst bei etwa einstündigem Stehen an der Luft ebenfalls, indem aus der Jodwasserstoffsäure Jod frei wird.

Ein anderes Verfahren hat E. W. Davy[2]) beschrieben, welches auf die, auch bei sehr geringen Mengen Salpetersäure vorsichgehende, Bildung von Nitroprussidverbindungen und deren Verhalten zu Schwefelalkalimetallen begründet ist. Er versetzt die zu prüfende Substanz mit einigen Tropfen einer concentrirten wässerigen Lösung von gelbem Blutlaugensalz, hierauf mit etwas Salzsäure, erwärmt bis auf 71^0 C. und neutralisirt nach dem Erkalten mit kohlensaurem Alkali, das in geringem Ueberschuss zugesetzt wurde. Das Filtrat gab bei Gegenwart

---

[1]) Chem. Gaz. 1850, p. 249; Pharm. Journ. Transact. T. X, p. 84; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1850, S. 594. — [2]) Phil. Mag. [4.] Bd. V, S. 330; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIX, S. 360; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1853, S. 654.

von Salpetersäure, auf Zusatz von 1 oder 2 Tropfen Schwefelammonium oder eines andern Schwefelalkalimetalls eine vorübergehende purpurne oder violette Färbung, die, nach Davy, selbst noch bei Gegenwart von nur $^1/_{200}$ Gran Salpeter zu erkennen ist.

Alle salpetersauren Salze erzeugen mit Kupferfeilspänen gemengt und in einer Glasröhre mit einigen Tropfen Schwefelsäure gemischt, rothe Dämpfe von Untersalpetersäure, indem das durch die auf Kosten der Salpetersäure stattfindende Oxydation des Kupfers freiwerdende Stickoxydgas mit dem in der Röhre enthaltenen Sauerstoff Untersalpetersäure bildet. Die Anwendung von Wärme lässt die Dämpfe deutlicher erkennen, indem der Untersalpetersäuredampf bei höherer Temperatur dunkler gefärbt erscheint. Bei nur sehr geringen Mengen von Salpetersäure nehme man eine lange Röhre und sehe von oben hinein, wodurch man ebenfalls die Dämpfe leichter bemerkt. Salpetrigsaure Salze zeigen dasselbe Verhalten. Beim Erhitzen eines Salpetersäuresalzes auf Kohle vor dem Löthrohr wird durch die vollständige Zersetzung der Salpetersäure ein lebhaftes Verbrennen der Kohle hervorgebracht. War die Basis des Salzes eine starke, so bleibt ihr Kohlensäuresalz zurück, die anderen Basen bleiben theils frei zurück, theils werden sie zu Metall reducirt. Auch hier verhalten sich salpetrigsaure und chlorsaure Salze in derselben Weise, welche letztere indessen durch die obengenannte Bildung von Chlormetallen beim Erhitzen für sich in einer Glasröhre unterschieden werden können. Hat man freie Salpetersäure in Lösung, so ist es gut, die Flüssigkeit mit Kali zu neutralisiren und dann abzudampfen, um die dünnen säulenförmigen Krystalle von Salpeter zu erhalten, die dann weiter untersucht werden können. Da kein salpetersaures Salz Glühhitze verträgt, so kann man in einer geglühten Masse nur Spuren von Salpetersäure suchen. Die Zersetzung dieser Salze durch die Hitze geht im Allgemeinen um so leichter vor sich, je schwächer die Base derselben ist. Die Salze der schwächeren Basen, der schweren Metalloxyde und Erden geben dabei sogleich die charakteristischen rothen Dämpfe aus. Die salpetrigsauren Salze verhalten sich auch hier gleich. Die salpetersauren Salze der starken Basen, namentlich das Kali- und Natronsalz, geben zuerst Sauerstoff aus und hinterlassen salpetrigsaures Salz.

Die salpetrige Säure erkennt man ausser an ihrem charakteristischen Verhalten beim Erwärmen ihrer Salze mit Schwefelsäure (siehe oben) noch nach folgenden Methoden.

Man versetzt die zu prüfende Flüssigkeit, nach G. C. Schäffer[1]), mit 1 bis 2 Tropfen oder soviel Ferrocyankaliumlösung, dass dieselbe dadurch nicht merklich gefärbt wird, und fügt alsdann einen Tropfen Essigsäure zu, wonach sich die Flüssigkeit entweder unmittelbar oder nach einigen Minuten je nach der Menge des salpetrigsauren Salzes gelb färbt. Bei Gegenwart von nur sehr kleinen Mengen salpetrigsaurer Verbindungen empfiehlt Schäffer einen Gegenversuch mit reinem Wasser und denselben Quantitäten der Reagentien anzustellen, da diese selbst in reinem Wasser nahezu dieselbe Färbung erzeugen. Schäffer beschreibt das Verfahren als so empfindlich, dass man in

[1]) Sill. Amer. Journ. [2.] Bd. XII, S. 117; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXX, S. 357; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1851, S. 625.

einer wässerigen Auflösung noch wenigstens $^1/_{600000}$ davon entdecken kann.

Um salpetersaure Salze auf dieselbe Art nachzuweisen, habe man die zu prüfende wässerige Flüssigkeit mit geschabtem metallischen Blei zu schütteln oder zu digeriren und könne dann noch 1 Thl. Salpeter in 60000 Thln. Wasser nachweisen. Statt der Essigsäure lassen sich, nach Schäffer, auch Oxalsäure, Weinsäure oder verdünnte Salzsäure anwenden.

Ein anderes Verfahren ist von D. S. Price[1]) als sehr empfindlich angegeben worden. Man mischt einige Tropfen einer verdünnten wässerigen Auflösung von (jodsäurefreiem) Jodkalium mit etwas Stärkekleister und verdünnter Salzsäure und sodann mit der auf salpetrige Säure zu prüfenden Flüssigkeit, die, wenn sie alkalisch ist, schwach mit Salzsäure angesäuert werden muss. Bei der Gegenwart von viel salpetrigsaurem Salze tritt sogleich dunkelblaue Färbung ein, bei geringen Spuren wird die Flüssigkeit zuerst schwach braun, dann violett und zuletzt blau. Wasser, welches nur $^1/_{1000000}$ salpetrige Säure (als salpetrigsaures Natron) enthielt, färbte die Probeflüssigkeit sogleich violett; $^1/_{1500000}$ bewirkt eine Färbung in einigen Stunden, $^1/_{2000000}$ nach wenigen (2 bis 3) Minuten, $^1/_{3000000}$ in etwa 15 Minuten.

Werden die Versuche in einem weissen Porcellangefäss ausgeführt, so ist die schwächste Färbung wahrzunehmen. Bei geringen Spuren von salpetriger Säure in einem grossen Volumen Flüssigkeit, ist mehr Jodkalium anzuwenden, als bei kleineren Mengen von Flüssigkeit.

Price ist durch Versuche zu dem Resultate gekommen, dass wasserhaltende salpetrigsäurefreie Salpetersäure weder eine Färbung von Eisenoxydulsalzen noch Entfärbung von Indigsolution bewirkt, dass aber die Reactionen sogleich eintreten, sobald salpetrige Säure in der Salpetersäure vorhanden oder daraus erzeugt wird.

Quantitative Bestimmung der Salpetersäure und der salpetrigen Säure. Hat man eine Lösung, welche ausser Salpetersäure keine andere Säure enthält, so kann ihre Menge auf die Weise bestimmt werden, dass man sie mit Barytwasser versetzt, den überschüssig zugesetzten Baryt durch Kohlensäure fällt, vorsichtig bis fast zur Trockne eindampft, und hierauf den salpetersauren Baryt von dem kohlensauren durch Auflösen in Wasser trennt. Die Menge des salpetersauren Baryts kann entweder durch Abdampfen zur Trockne bestimmt werden, oder indem man die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure fällt und aus der Menge des gefällten schwefelsauren Baryts die Salpetersäure berechnet.

Freie nicht zu verdünnte Salpetersäure kann auch unmittelbar mit kohlensaurem Baryt gesättigt, und das salpetersaure Salz in der angegebenen Weise bestimmt werden. Die freie Säure kann auch endlich durch Titriren nach einer der beschriebenen Methoden (s. Acidimetrie Bd. I, S. 136) ermittelt werden, entweder nach der Menge des zur Sättigung erforderlichen Alkalis oder aus der Menge der dadurch entwickelten Kohlensäure.

Trennung der Salpetersäure von den Basen. Enthält das zu untersuchende Salz kein Krystallwasser, so kann die Salpetersäure

---

[1]) Chem. Soc. Quart. Journ. T. IV, p. 151; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXX, S. 358; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1851, S. 626. Siehe auch die Anmerkung auf derselben Seite des Jahresberichts.

aus dem Verlust dadurch bestimmt werden, dass man das Salz glüht und die zurückbleibende Base für sich wägt. Einige salpetersaure Metalloxyde hinterlassen jedoch beim Glühen die Base als Superoxyd, welches freilich in den meisten Fällen durch stärkeres Erhitzen wieder Sauerstoff verliert, sich jedoch häufig nicht in reines Oxyd, wie solches in dem Salpetersäuresalz vorhanden war, verwandelt (salpetersaures Manganoxydul, Eisenoxydul, Kobaltoxydul etc.).

Die salpetersauren alkalischen Erden können auf diese Weise nicht wohl bestimmt werden, indem sie zwar die reine Base hinterlassen, häufig jedoch etwas Kohlensäure anziehen, wenn der Zutritt der Luft beim Glühen nicht verhindert wird. Ausserdem greifen dieselben und noch viel mehr die Salze der feuerbeständigen Alkalien fast alle Gefässe an, worin man die Operation ausführt, und verunreinigen sich durch dieselben. Die salpetersauren Verbindungen der eigentlichen Metalloxyde erfordern keine so hohe Hitze, um sich in Oxyde zu verwandeln, als die salpetersauren Salze der Alkalien und alkalischen Erden.

Beim Erwärmen der salpetersauren Salze mit Schwefelsäure wird bekanntlich die Salpetersäure ausgetrieben, und man kann deshalb nach dem Verjagen der überschüssigen Schwefelsäure aus dem Gewichte des schwefelsauren Salzes die Salpetersäure berechnen. Wird ein salpetersaures Alkali auf diese Weise untersucht, so muss man den Rückstand noch mit etwas kohlensaurem Ammoniak behandeln, um die gebildeten sauren schwefelsauren Verbindungen in einfach-schwefelsaure Salze zu verwandeln. Die Operation selbst kann in einem Platintiegel vorgenommen werden. Bei den Salzen der schwachen Basen, welche durch Glühen einen Theil der Schwefelsäure verlieren könnten, kann dieser Weg nicht eingeschlagen werden.

Die salpetersauren Salze der starken Basen können auch durch Verwandeln in Chlormetalle, aus denen man die Menge Basis berechnen kann, bestimmt werden. Namentlich ist dies der Fall bei den Alkalisalzen, wie bei den alkalischen Erden; bei den salpetersauren Metalloxyden dagegen, wenigstens bei denen mit schwacher Base, ist die Methode weniger genau, da ihre Chloride beim Glühen besonders bei Gegenwart von Feuchtigkeit mehr oder weniger zersetzt werden.

Die Umwandlung geschieht durch Chlorammonium, von dem man einen Ueberschuss mit dem zu untersuchenden salpetersauren Salz mengt, in einem Platintiegel mit aufgelegtem Deckel so lange erhitzt, bis keine Salmiakdämpfe mehr fortgehen, und diese Operation so oft wiederholt, bis sich keine Gewichtsabnahme mehr zeigt.

Schaffgotsch empfiehlt das zerriebene salpetersaure Salz mit 2 bis 3 Thln. völlig wasserfreiem Borax zu mischen, in einen Platintiegel zu bringen, zu wägen, hierauf allmälig zu erhitzen, bis die Masse ruhig fliesst, und wieder zu wiegen. Die Gewichtsabnahme giebt die Menge der Salpetersäure an.

In allen Verbindungen, aus denen durch Baryt die Base vollständig ausgeschieden wird und unlöslich in einem Ueberschuss des Abscheidungsmittels ist, kann man die Säure so von der Base trennen, dass man das Salz mit einem Ueberschuss an Barythydrat erwärmt, filtrirt, und nach Abscheidung des überschüssigen Baryts die Menge des salpetersauren Baryts in dem Filtrat auf früher beschriebene Weise bestimmt.

Ist das zu untersuchende Salz unlöslich, so kocht man sein Pulver mit Barythydrat und verfährt wie oben.

Die Anwendung von kohlensaurem Baryt statt des Barythydrats ist nicht so sicher, da die Zersetzung nicht so schnell vor sich geht.

Die Salze, deren Basis durch Schwefelwasserstoff abgeschieden werden kann, können durch dasselbe vollständig von der Salpetersäure getrennt werden. Die von dem unlöslichen Schwefelmetall ablaufende Flüssigkeit, welche alle Salpetersäure und etwas Schwefelwasserstoff enthält, wird mit Barythydrat versetzt, mit einem Strom Kohlensäure (zur Austreibung des Schwefelwasserstoffs und zur Abscheidung des überschüssigen Baryts) behandelt, zur Trockne abgedampft, mit Wasser ausgezogen und im Filtrat der salpetersaure Baryt, wie früher angegeben, bestimmt. Hat man kohlensauren Baryt statt des Barythydrats angewandt, so ist es nicht nöthig einen Strom Kohlensäure durchzuleiten, da dieses Salz schwierig durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird, dieser also beim Abdampfen sich vollständig verflüchtigt.

Es ist bei dieser Operation anzurathen, zur Fällung des Metalloxyds nicht zu viel Schwefelwasserstoff anzuwenden und die Auflösung vor dem Zersetzen zu verdünnen, indem die Salpetersäure, im freien Zustand und nicht zu verdünnt auf Schwefelwasserstoff einwirkend, die Bildung von etwas Ammoniak veranlassen kann (Johnston). Die im Wasser unlöslichen basischen Metallsalze sind in Wasser vertheilt lange mit Schwefelwasserstoff zu behandeln.

In den Salzen, in welchen das Metalloxyd nur durch lösliche Schwefelmetalle abgeschieden werden kann, bedient man sich am besten des Schwefelbariums als Fällungsmittel. Das weitere Verfahren ist wie oben erörtert worden, nur ist der in der Flüssigkeit vielleicht enthaltene Antheil von Baryt (der sich nicht als schwefelsaurer Baryt abgeschieden hat) durch Zusatz einer geringen Menge von verdünnter Schwefelsäure zu entfernen.

Von Strontian, Kalk oder Baryt trennt man die Salpetersäure durch Schwefelsäure, von Strontian und Kalk unter Zusatz von Alkohol. Das Filtrat wird tropfenweise mit Barytwasser bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt, ohne vorher zu filtriren im Wasserbade zur Trockne verdampft, durch Wasser gelöst, filtrirt, und der salpetersaure Baryt wie früher bestimmt.

Will man in den salpetersauren Alkalisalzen (die nach der vorhergehenden Weise nicht bestimmt werden können) sowohl Säure als Base bestimmen, so kann man sich folgender Methode, die überhaupt zur Untersuchung aller salpetersauren Verbindungen angewandt werden kann, bedienen. Man destillirt ein Gemisch der Auflösung des zu untersuchenden Salzes mit so viel Schwefelsäure, dass auf 1 Aeq. salpetersaures Salz wenigstens 2 Aeq. concentrirte Schwefelsäure kommen, aus einer tubulirten Retorte in eine gut abgekühlte Vorlage unter langsamem und vorsichtigem Erhitzen bis fast zur Trockne. Die Operation wird nach dem Erkalten aufs neue mit gewechselter Vorlage vorgenommen. Man muss für gute Abkühlung Sorge tragen, so dass nichts von der übergehenden Säure verloren geht. Die Menge der übergegangenen Säure wird wie früher durch Barythydrat bestimmt. Etwa mit übergegangene Schwefelsäure wird hierdurch als schwefelsaure Baryterde abgeschieden. In dem Rückstand in der Retorte kann die Base bestimmt werden. Das Auftreten von niedrigeren Oxydationsstufen des Stickstoffs (durch Zersetzen eines Theils der abgeschiedenen Salpetersäure) hat man bei Anwendung der erwähnten Schwefelsäure-

menge und vielem Wasser nicht zu befürchten. In den salpetersauren Alkalien kann man die Menge der Salpetersäure aus dem Gewichtsverlust eines gewogenen Kupferblechs bestimmen, welches man in einer gewogenen, mit Salzsäure versetzten Menge der Lösung erhitzt hat. Die Resultate sind indessen sehr ungenau.

Das folgende Verfahren der Salpetersäurebestimmung in ihren Salzen ist von Walter Crum[1]) vorgeschlagen. In eine mit Quecksilber gefüllte und in Quecksilber stehende graduirte Röhre wird eine gewogene Menge des zu untersuchenden Salzes, hierauf zu seiner Lösung wenig Wasser und endlich ein grosser Ueberschuss von concentrirter Schwefelsäure gegeben. Durch die Oxydation des Quecksilbers beginnt Stickoxydgas sich zu entwickeln, und nach zwei Stunden hat alle Salpetersäure durch Abgabe eines Theils ihres Sauerstoffs die Umwandlung in Stickoxydgas erfahren. Man schüttelt von Zeit zu Zeit um, was man durch leichtes horizontales Klopfen an den oberen Theil der Röhre bewerkstelligen kann. Man bemerkt sodann den Stand der Schwefelsäure in der Röhre und lässt nun eine erwärmte, concentrirte Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul in derselben aufsteigen. Diese absorbirt schnell alles Gas, bis auf einen kleinen Theil Stickgas, von etwas atmosphärischer Luft herrührend. Aus dem Volumen des verschluckten Gases (NO_2) berechnet sich die Menge der im Salze enthaltenen Salpetersäure. W. Crum hat auf diese Weise auch den Gehalt der Schiessbaumwolle an Salpetersäure untersucht, nachdem er sich vorher durch Versuche überzeugt hatte, dass die Gegenwart von organischen Stoffen die Freiwerdung des Gases aus der Salpetersäure nicht hindere.

Aus den wasserhaltigen salpetersauren Salzen mit stark basischem Oxyd kann das Wasser bei der Temperatur von 100° C. vollständig ausgetrieben werden, ohne dass das salpetersaure Salz Zersetzung erleidet. In den Salzen mit schwacher Base dagegen bestimmt man das Wasser und die Salpetersäure, oder vielmehr den Stickstoff derselben, wie bei der organischen Elementaranalyse (s. Bd. I, S. 875), auf die Weise, dass man das Salz mit Kupferoxyd, was vorher sorgfältig getrocknet worden war, mengt, in eine Verbrennungsröhre, in welcher hinten etwas stark getrocknetes kohlensaures Bleioxyd sich befindet, neben Kupferdrehspähnen, einfüllt, diese Röhre mit einer Chlorcalciumröhre in Verbindung bringt und den Stickstoff auf die bekannte Weise misst; das Wasser ergiebt sich nach der Verbrennung aus der Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohrs. Die Erzeugung von Stickoxydgas ist sorgfältig zu vermeiden, weil sonst das Wasser in der Chlorcalciumröhre salpetrige Säure enthält, also sowohl Stickstoffbestimmung wie Wassergehalt falsch ausfallen. Diese Bestimmung der Salpetersäure als Stickstoff lässt sich bei allen übrigen salpetersauren Salzen, besonders bei denen mit schwachen Basen, ausführen. Statt des kohlensauren Bleioxyds kann man, wenn keine Wasserbestimmung mit dem Versuche verbunden ist, sich des doppelt-kohlensauren Natrons bedienen.

Die durch Glühen von salpetersaurem Salz mit einer beträchtlichen Menge stickstofffreier kohlenhaltiger Materie, z. B. Zucker, gemischten Substanz, und Natron-Kalk (als Ammoniak) erhaltenen Resultate sind sehr unsicher.

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXII, S. 233.

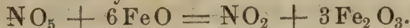
Folgende Methoden der Salpetersäurebestimmung sind in neuerer Zeit vorgeschlagen worden.

J. Stein[1]) gründet auf den Umstand, dass 1 Aeq. arseniger Säure zur Umwandlung in Arsensäure 1 Aeq. Salpetersäure erfordere, das nachstehende Verfahren. Er löst die zu untersuchende (kalk- und phosphorfreie), mit dem dreifachen Gewicht arseniger Säure gemischte, salpetersaure Verbindung in concentrirter Salzsäure, dampft zur Trockne, löst in Wasser, setzt Ammoniak im Ueberschuss zu und fällt mit einer Mischung von Salmiak und schwefelsaurer Magnesia. Aus dem Gewicht der arsensauren Ammoniak-Magnesia wird die Salpetersäure berechnet.

Schlösing[2]) hat jetzt eine schon 1852 vorläufig bekannt gemachte Methode zur Bestimmung von Salpetersäure, die auch bei Gegenwart von organischen Substanzen anwendbar ist, veröffentlicht. Sie beruht darauf, dass Salpetersäure in der Siedhitze durch Salzsäure und Eisenchlorür vollständig in Stickoxydgas, unter Bildung von Wasser und Eisenchlorid, zerlegt wird: $NO_5 + 6\,Fe\,Cl + 3\,H\,Cl = NO_2 + 3\,Fe_2\,Cl_3 + HO$. Das über Kalkmilch bei Abschluss von Luft aufgefangene Stickstoffoxydgas wird nach sorgfältiger Ueberfüllung in ein anderes Gefäss durch Zufuhr von Sauerstoff in Salpetersäure verwandelt, und diese volumetrisch mit einer Auflösung von Kalk in Zuckerwasser bestimmt.

J. H. Gladstone[3]) destillirt das in Wasser gelöste oder vertheilte Salz mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure, fängt die übergehenden sauren Dämpfe in Wasser auf, in welchem kohlensaurer Baryt vertheilt ist, verdampft zur Trockne, löst in Wasser und verwandelt den salpetersauren Baryt in schwefelsaures Salz. Die Versuche, die Gladstone mit Salpeter anstellte, waren bis auf 1 Proc. genau.

Um Salpetersäure in Verbindungen auf maassanalytischem Wege zu bestimmen, hat Pelouze[4]) die folgende, sich auf die oxydirenden Eigenschaften der freien Salpetersäure auf Eisenoxydulsalze stützende Methode benutzt. Hat man eine bestimmte Menge eines oxydfreien Eisenoxydulsalzes in die Arbeit hineingezogen, so wird, nach geschehener Einwirkung der Salpetersäure, der Rest des Eisenoxyduls nach dem schönen Verfahren Marguerite's durch Chamäleon bestimmt. Das Eisenoxydul, welches hierbei in Eisenoxyd übergeht, nimmt ein halbes Atom Sauerstoff auf, die Salpetersäure aber, welche hierbei zu Stickoxydgas desoxydirt wird, giebt 3 At. Sauerstoff ab, mithin wird 1 At. salpetersaures Salz das Oxydul von 6 At. metallischem Eisen oxydiren



$$NO_5 + 6\,FeO = NO_2 + 3\,Fe_2O_3.$$

Da hiernach z. B. auf 1 At. Kalisalpeter (101) 6 At. Eisen ($6 \times 28 = 168$) nöthig sind, so nimmt man am besten, um sicher zu gehen, auf 1 Thl. Salpeter 2 Thle. Eisen, oder eine entsprechende Menge eines Eisenoxydulsalzes. Nach der Vorschrift von Pelouze, welcher diese Methode zunächst nur zur Prüfung des Salpeters auf dessen Salpetersäuregehalt angewandt, erhält man zuweilen sehr abweichende

---

[1]) Report of the 20th British Assoc. for the advancement of science; Notices and Abstracts, p. 62; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1851, S. 627. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XL, p. 479; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1854, S. 724.
[3]) Chem. Gaz. 1854, p. 398; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1854, S. 726.
[4]) Compt. rend. T. XXIV, p. 209; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XL, S. 324.

Resultate, weshalb sich Fr. Mohr[1]), Abel und Bloxam[2]) und namentlich Fresenius[3]) wegen der Leichtigkeit und allgemeinen Anwendbarkeit dieser Bestimmungsart bemüht haben, dieselbe von allen Fehlerquellen zu befreien. Nach Fresenius führt man sie am sichersten so aus: Man nehme eine tubulirte Retorte von etwa 200 C. C. Inhalt mit langem Halse und spanne sie so ein, dass letzterer ein wenig schräg aufwärts gerichtet ist. Man bringe in den Bauch eine genau abgewogene Menge, etwa 1,5 Grm., reinen Eisendraht und setze 30 bis 40 C. C. reine rauchende Salzsäure zu. Dann leite man durch den Tubulus mittelst einer nur ungefähr 2 Centimeter in die Retorte reichenden Glasröhre, durch Kalilauge gewaschenes Wasserstoffgas ein und verbinde den Hals der Retorte mit einem U-förmigen, etwas Wasser enthaltenden Rohre. Den Bauch der Retorte setze man in ein Wasserbad und erhitze gelinde bis zur erfolgten Lösung des Eisens. Man lasse dann im Wasserstoffstrom erkalten, verstärke letzteren und werfe durch den Hals der Retorte das in einem kleinen Röhrchen abgewogene salpetersaure Salz (dessen Menge so zu berechnen ist, dass darin nicht mehr als etwa 0,200 Grm. Salpetersäure enthalten ist) sammt dem Röhrchen in den Bauch der Retorte. Nachdem die Verbindung der Retorte mit dem U-förmigen Rohr hergestellt ist, erhitze man den Inhalt der Retorte im Wasserbade $^1/_4$ Stunde, entferne alsdann das Wasserbad, erhitze nun mehr mit der Lampe zum wallenden Kochen, bis die durch das absorbirte Stickoxydgas dunkelgefärbte Lösung die Farbe des Eisenchlorids angenommen hat und setze auch nach Erreichung dieses Punktes das Kochen noch einige Minuten fort. Hierbei ist zu beachten, dass man durch jeweiliges Umschütteln Sorge tragen muss, dass sich an der Retortenwandung nirgends trockenes Salz absetze. Bevor man mit dem Kochen aufhört, verstärke man den Strom des Wasserstoffs, damit nicht beim Aufhören des Kochens durch das U-förmige Rohr Luft eintrete. Man lässt im Wasserstoffstrom erkalten, verdünnt stark mit Wasser und bestimmt endlich das noch als Oxydul vorhandene Eisen mit Chamäleonlösung oder chromsaurem Kali. Durch Beobachtung dieser Vorsichtsmassregeln wird verhütet, 1) dass sich auf Kosten der sonst vorhandenen Luft aus dem vorhandenen Stickoxydgas Salpetersäure regenerirt; 2) dass Stickoxydgas in der Flüssigkeit zurückbleibt, welches sonst auch einen Theil der Chamäleonflüssigkeit reducirt; 3) dass Salpetersäure entweicht ohne auf das Eisenchlorür gewirkt zu haben, welcher Verlust jedoch nur bei zu grosser Verdünnung der Lösung zu befürchten ist.

Nach diesen Methoden erhielt Pelouze statt 100 Salpeter 99,0, Mohr 99,4 und Fresenius 100,2 Salpeter.

Trennung der salpetersauren Salze von den Chlormetallen. Alle Chlormetalle, deren entsprechende Oxyde mit Phosphorsäure unlösliche Verbindungen eingehen, können durch phosphorsaures Silberoxyd abgeschieden werden. Es bleibt durch das salpetersaure Salz eine Spur von phosphorsaurem Silberoxyd in Lösung, welche leicht bestimmt werden kann. In einer Auflösung, welche neben salpetersauren Alkalien Chloralkalimetalle enthält, kann man die Salpetersäure mittelst

---

[1]) Lehrbuch der Titrirmethode Abth. 1. S. 215. — [2]) Chemic. Society. Quart. Journ. T. IX, p. 97. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVI, S. 217; Chem. Centralbl. 1858, S. 621.

Eisen, oder in der früher beschriebenen Weise mittelst metallischem Kupferblech bestimmen.

Bestimmung der salpetrigen Säure. Die salpetrige Säure wird, nach Péligot, am besten durch das braune Bleisuperoxyd bestimmt. Die Auflösung wird mit einer gewogenen Menge des genannten Superoxyds versetzt, wodurch dasselbe von der salpetrigen Säure zu salpetersaurem Salz aufgelöst wird. Gleichzeitig vorhandene Salpetersäure greift das Bleisuperoxyd nicht an.

Das ungelöst zurückbleibende Superoxyd wird ausgewaschen, getrocknet und gewogen, wodurch man die Menge des aufgelösten ersieht. Hieraus lässt sich die salpetrige Säure berechnen, indem 2 Aeq. Bleisuperoxyd 1 Aeq. salpetrige Säure oxydiren. Die salpetrigsauren Salze können jedoch nicht mit der gleichen Sicherheit und Genauigkeit durch Barythydrat zerlegt und Base und Säure derselben zugleich bestimmt werden. Statt des Barythydrats kann man auch das Bariumsuperoxyd anwenden; es bildet sich salpetersaurer Baryt und der Ueberschuss von Superoxyd wird unter Entwickelung von Sauerstoff zu Baryt. Mit der erhaltenen Lösung ist wie bei den salpetersauren Salzen zu verfahren.

Mittelst Kupferblech kann die salpetrige Säure in ihren Salzen nicht wie die Salpetersäure bestimmt werden, indem ein Theil der bei dem Kochen mit Salzsäure sogleich frei werdenden salpetrigen Säure als rothe Dämpfe weggeht, zum Theil aber auch Salpetersäure bildet, wodurch weit mehr Chlorür erhalten wird, als wenn die salpetrige Säure sich durch Einwirkung des Kupfers in Stickstoffoxyd verwandelt hätte.

Die Bestimmung der Säure aus dem Verlust, indem man nur die Base wägt, kann wie bei den entsprechenden salpetersauren Verbindungen entweder durch blosses Glühen oder durch Zersetzung mittelst Schwefelsäure oder auch wohl vermittelst Chlorammonium, oder endlich mittelst Borax geschehen. Will man aber die Base des salpetrigsauren Salzes vermittelst Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium oder Schwefelbarium bestimmen, so kann die Säure selbst nicht mitbestimmt werden, indem sich selbst bei Anwendung von kleinen Mengen salpetrigsauren Salzes viel Schwefel absetzt, und eine grosse Menge Ammoniak entwickelt, die salpetrige Säure also fast ganz zersetzt wird.

Den Stickstoffgehalt in den salpetrigsauren Salzen kann man auf dieselbe Weise wie in den salpetersauren Salzen (s. S. 166) mittelst Zersetzung durch Kupferoxyd oder chromsaures Bleioxyd unter Anwendung von metallischem Kupfer bestimmen. Der Stickstoffgehalt dient dann zur Berechnung der salpetrigen Säure.

Den Wassergehalt der salpetrigsauren Salze findet man am besten durch Verbrennen des Salzes mit Kupferoxyd oder chromsaurem Bleioxyd und Absorption des Wassers in einer Chlorcalciumröhre. *Br.*

Salpetersäure, salpetrige, syn. Untersalpetersäure (s. S. 179).

Salpetersäure, unvollkommene, s. Untersalpetersäure S. 179.

Salpetersalzsäure s. Königswasser (Bd. IV, S. 428).

Salpeterschwefelsäure, syn. Nitroschwefelsäure s. unter Schwefelsäure, Substitutionsproducte.

Salpeterspiritus s. Salpetersäure.

Salpeterstoff, Salpeterstoffgas, syn. mit Stickstoff.

Salpeterstoffgas, oxydirtes oder oxydulirtes, s. Stickoxyd u. Stickoxydul.

Salpeterturpeth, veralteter Name für das dreifach-basisch-salpetersaure Quecksilberoxyd (s. S. 165).

Salpeterzuckersäure, syn. Leimzuckersalpetersäure oder salpetersaures Glycocoll (s. Bd. III, S. 643).

Salpetrige Säure s. S. 182.

Salpetrige Salpetersäure s. Untersalpetersäure S. 179.

Salpetrige Schwefelsäure, die sogenannten Krystalle der Bleikammern, s. bei Schwefelsäurehydrat.

Salsaparillin s. Sarsaparillin.

Salsaparillwurzel s. Sarsaparillwurzel.

Salsaparin s. Pariglin Bd. VI, S. 94.

Salsola. Eine zu den Chenopodiaceen gehörende Pflanzengattung. Die Salsola-Arten wachsen am Meeresstrande und überhaupt auf Kochsalz haltendem Boden, sie hinterlassen viel Asche, welche namentlich kohlensaures Natron enthält, daher verschiedene Species dieser Gattung, *S. Kali* und *S. Soda*, speciell zum Zwecke der Gewinnung der natürlichen Soda (s. d.) angebaut werden. Die *Salsola Soda* wird hauptsächlich in Spanien bei Alicante u. s. w. angebaut und liefert beim Einäschern die Barille (s. d.).

Von der *S. Kali* oder *S. Tragus* giebt die junge Pflanze 25 Proc. Asche, diese enthalten 53 Proc. in Wasser lösliche Salze.

Göbel[1]) hat mehrere Species von Salsola aus der Kirgisensteppe auf Aschenbestandtheile untersucht. Von *S. brachiata* gab die junge Pflanze an der Luft getrocknet 30 Proc. Asche, wovon 66,5 Proc. in Wasser löslich waren; ältere Pflanzen gaben nur 18 Asche, darin 63,5 Proc. lösliche Salze. — Von *S. clavifolia* gaben junge Pflanzen 42 Thle. Asche, wovon 74 Proc. löslich; von *S. lanata* gaben junge Pflanzen 19,0 Asche, darin 38 Proc. lösliche Salze. Von *S. laricina* wurde aus

[1]) Göbel's Reise in die Steppen des südlichen Russlands. Dorp. 1837 u. 1838.

alten Pflanzen 7,0 Proc. Asche erhalten, darin 44,5 Proc. in Wasser löslich. Alte Pflanzen von *S. tamariscina* gaben 9,3 Proc. Asche, mit 45,0 Proc. löslichen Salzes. Die quantitative Analyse der in Wasser löslichen Salze von 100 Thln. Asche gab nun, von:

	S. Kali	S. brachiata		S. clavifolia		S. lanata	S. laricina	S. tamariscina
		junge Pflanzen	alte Pflanzen	junge Pflanzen	alte Pflanzen			
Schwefelsaures Kali	5,6	8,9	8,6	1,3	0,7	6,5	9,4	7,5
Kohlensaures Kali	1,0	—	—	1,8	—	—	—	—
Chlorkalium	3,4	—	—	12,4	8,7	8,9	—	0,2
Schwefelsaures Natron	—	4,5	2,7	—	—	—	7,1	—
Chlornatrium	—	14,8	19,4	—	5,0	11,2	12,3	25,5
Kohlensaures Natron	34,1	26,2	24,1	43,8	46,0	4,2	6,9	8,1
Freies Natron mit Schwefelnatrium u. schwefligsaurem Natron	5,1	5,1	3,8	6,8	4,1	4,1	2,7	1,5

Salviaöl, Salbei- oder Salveiöl, wird aus dem Kraute von *Salvia officinalis* L., Fam. der Labiatae, durch Destillation mit Wasser gewonnen. Frisch bereitet, ist es hellgelb, fast farblos, wird mit der Zeit dunkler und scheidet Stearopten aus. Es schmeckt gewürzhaft, riecht ähnlich dem Kraute, durchdringend camphorähnlich, schwimmt auf Wasser. Nach Rochleder[1]) ändert sich die Zusammensetzung und der Siedepunkt des Salveiöls mit dem Alter ausserordentlich. Man kann es ansehen als Verbindung eines Kohlenwasserstoffs = C_6H_5, mit einer veränderlichen Menge von Sauerstoff (er fand 3 bis über 11 Proc.). Ueber Kalihydrat rectificirt, giebt es gleichfalls Oele von verschiedener Zusammensetzung und ungleichem Siedepunkt. Das zuletzt unter Wasserstoffentwickelung Uebergehende hat einen brennenden Geruch. Mit kalter concentrirter Salpetersäure erhitzt sich das Salveiöl und verwandelt sich unter Gasentwickelung in eine rothe Harzmasse, aus der sich mit Wasser gewöhnlicher Camphor abdestilliren lässt, verunreinigt durch ein Oel. Tröpfelt man Salveiöl in kochende, rauchende Salpetersäure, so löst es sich auf, zugleich entweicht ein Gemenge von Kohlensäure und Stickstoffoxyd. Verdünnt man jetzt mit Wasser und destillirt die trübe Flüssigkeit, so setzt sich im Kühlrohre reiner Camphor ($C_{20}H_{16}O_2$) ab. Die Bildung desselben erklärt sich dadurch, dass das Oel 4 C und 4 H durch Oxydation als Kohlensäure und Wasser verliert.

Nach Hlasiwetz[2]) ward ein Mal beim Kochen von Senföl mit Natron-Kalk ein Oel erhalten, welches den Geruch des Salveiöls hatte und 80,0 Kohlenstoff auf 11,1 Wasserstoff und 8,9 Sauerstoff enthielt. Senföl von einer andern Bezugsquelle gab kein solches Oel. *Wp.*

Salvia-Fermentoleum s. S. 59.

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIV, S. 1. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LI, S. 355.

Salz, Kochsalz, Küchensalz. Die gewöhnliche Bezeichnung des Chlornatriums, welches fest vorkommend als Steinsalz, oder aus seinen Lösungen den Salzsoolen, oder Meerwasser als Kochsalz oder Siedsalz gewonnen wird (s. Kochsalz Bd. IV, S. 422 und Steinsalz).

Salz, *Sel*, *Salt*. Diesem Namen hat man zu verschiedenen Perioden der Wissenschaft ganz verschiedenartige Bedeutung beigelegt. Der Name „Salz", von dem lateinischen *sal*, ursprünglich das Küchensalz oder Kochsalz bezeichnend, wurde schon in alten Zeiten auch auf andere ähnliche Körper übertragen, wohl zunächst, weil man sie nicht zu unterscheiden wusste, weniger wegen der analogen Beschaffenheit welche erst in viel späterer Zeit erkannt wurde. Im Mittelalter ward der Begriff in der Art ausgedehnt, dass man auch die Alkalien hierherzählte, sowie manche krystallisirbaren Pflanzenproducte, z. B. die Benzoësäure, die Bernsteinsäure, und namentlich alle Mineralsäuren. Die Alchimisten nannten Salze überhaupt alle fixen und unverbrennlichen Körper. Darnach war der Begriff Salz ein ganz unbestimmter, so dass Newton sogar das Wasser zu den Salzen zählen konnte.

Boërhave brachte eine neue Definition auf, er nannte diejenigen Körper Salze, welche Geschmack zeigen, schmelzbar oder flüchtig oder in Wasser löslich sind. Hierbei wurden die Verbindungen der schweren Metalle, so wie die Alaune und Vitriole meistens ausgenommen, und diese Verbindungen nicht zu den Salzen gezählt. Noch bis Ende des vorigen Jahrhunderts wusste man nicht, was eigentlich als Salz zu bezeichnen sei, namentlich wird oft noch der Begriff der Löslichkeit festgehalten; so meint Bergmann, dass nur die Körper Salze seien, welche in höchstens 500 Thln. Wasser sich lösen; Kirwan gab an, sie müssten wenigstens in 200 Thln. siedendem Wasser löslich sein.

Man suchte nun zu verschiedenen Zeiten die als Salze bezeichneten zum Theil so verschiedenartigen Körper in einzelne Gruppen zu theilen; so unterscheidet man im 17. Jahrhundert die Säuren *Salia acida* und die Alkalien *Salia alkalina* von den Salzen *Salia salsa*, welche letztere später auch als Mittelsalze, *Salia media* oder *S. neutra* bezeichnet wurden. Van Helmont hatte schon beobachtet, dass gewisse Salze, *Salia composita*, aus Säure und Alkali (diese selbst waren als *Salia simplicia* bezeichnet) entstehen. Stahl bezeichnet deshalb das *Sal medium* oder *S. compositum* als *Sal duplicatum*, ein Name, der noch dem schwefelsauren Kali geblieben ist. Hierbei wurden die Vitriole und die Metallsalze immer als nicht zu den Salzen gehörig bezeichnet.

Ein französischer Chemiker Rouelle (starb 1770) sprach zuerst die bestimmte Ansicht aus, dass jeder Körper, der aus einer Säure und einer Base entstanden sei, ein Salz sei, und dass hier nur die Zusammensetzung maassgebend sein dürfe, dagegen nicht in Betracht komme, ob er löslich oder unlöslich sei, Geschmack habe oder nicht. Rouelle unterschied auch drei Classen von Mittelsalzen, die vollkommen salzigen, oder vollkommen neutralen, die mit Ueberschuss von Säure, und drittens solche mit wenig Säure, also mit Ueberschuss von Base.

Ueber die Constitution der Salze war man bis auf Lavoisier der Ansicht, dass die gewöhnlichen Säuren (mit Ausnahme einiger anorganischen wie die schweflige Säure) und auch die Alkalien, die Erden und die Metallkalke einfache Körper seien, man betrachtete die Salze daher als

Verbindungen zweier einfacher Stoffe. Nachdem Lavoisier und Davy dargethan hatten, dass die Metallkalke, die sauerstoffhaltenden Säuren, wie die Erden und Alkalien zusammengesetzte Sauerstoff enthaltende Körper seien, musste man die Salze für Verbindungen zweier Oxyde ansehen. Die späteren Arbeiten von Gay-Lussac und Thénard machten es unzweifelhaft, dass die Salzsäure und ähnliche Verbindungen keinen Sauerstoff enthalten, dass sie überdies sich mit Oxyden unter Abscheidung von Wasser verbinde. Hierauf sprach Davy 1810 bestimmt die Ansicht aus, dass die „salzsauren Salze" keinen Sauerstoff enthalten, sondern Verbindungen von dem Elemente Chlor mit einem Metall sein, also nur aus zwei Elementen bestehen, und daher von den gewöhnlichen Salzen wesentlich verschieden seien; darnach war also das Kochsalz, dessen Name auf die ganze Classe übertragen worden war, der Zusammensetzung nach kein eigentliches Salz, denn es besteht ja nicht aus zwei Oxyden, sondern aus zwei Elementen.

Nachdem Berzelius sich (um 1820) der von Davy aufgestellten Ansicht über die Einfachheit des Chlors und die Art der Zusammensetzung der Chloride angeschlossen hatte, sprach er sich dahin aus, dass man, ohne die Zusammensetzung zu beachten, als Salze diejenigen Verbindungen bezeichnen müsse, welche chemische Indifferenz zeigen. Er theilte daher die Salze in zwei Abtheilungen, 1) Salze, die aus zwei Oxyden, und 2) solche, die aus zwei Elementen bestehen. Berzelius fand nun bei seinen weiteren Untersuchungen, dass die Schwefelverbindungen sich untereinander verhalten wie die Oxyde, dass einzelne Sulfide sich zu anderen wie Sauerstoffsäuren zu Sauerstoffbasen verhalten, und dass sie ähnlich wie diese sich miteinander verbinden. Fortgesetzte Untersuchungen thaten nun bald dar, dass wie die Sulfide sich die Verbindungen von Selen und Tellur unter einander verhalten.

Nach diesen Erfahrungen stellte Berzelius die Salze unter zwei Hauptgruppen: 1. Amphidsalze und 2. Haloidsalze.

Die Amphidsalze sind Verbindungen von zwei zusammengesetzten binären Körpern, einem elektropositiven und einem elektronegativen, welche ein gemeinschaftliches Element enthalten, Sauerstoff, Schwefel, Selen oder Tellur, nach welchem Element die Salze als Sauerstoff-, Schwefel- (Sulfo-), Selen- oder Tellursalze bezeichnet werden.

Die Haloidsalze sind dagegen binäre Verbindungen von Metallen mit Salzbildern, Chlor, Brom, Jod und Fluor, denen sich die zusammengesetzten Körper Cyan, Rhodan, Mellan u. s. w. anschliessen.

Diese Haloidsalze sind, wenn auch durchaus nicht den Eigenschaften, doch der Zusammensetzung nach den Oxyden, Sulfiden u. s. w. unzweifelhaft analog, andererseits bilden sie unter einander Doppelverbindungen (so verbindet sich Chlorkalium mit Platinchlorid, $KCl . PtCl_2$, Chlorammonium mit Quecksilberchlorid, $Am Cl . Hg Cl$), und man hat daher diese Doppelverbindungen zuweilen als eigentliche Salze, Chlorosalze u. s. w. betrachtet, so dass dann als Salz überhaupt bezeichnet werden könnte die Verbindung von zwei zusammengesetzten binären Körpern (einem elektropositiven oder basischen und einem elektronegativen oder sauren), die ein gemeinschaftliches Element haben, Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur, Chlor, Brom oder eines der übrigen Salzbilder, nach welchem gemeinschaftlichen Elemente man

die Salze als Sauerstoffsalze, Selensalze, Chlorosalze u. s. w. zu unterscheiden hätte.

Diese Ansicht, obwohl in Bezug auf die Zusammensetzung consequent, hat wenig Anklang gefunden, weil dann die Haloidsalze, wie die Chloride u. s. w. neben die Oxyde zu stellen sind, während sie sich ihren Eigenschaften nach doch den Sauerstoffsalzen so nahe anschliessen, dass sie nicht wohl von ihnen zu trennen sind.

Die Ansicht von Berzelius über die Constitution der Salze, wonach sie also binäre Verbindungen theils der ersten theils der zweiten Ordnung sind, ist eine noch sehr verbreitete.

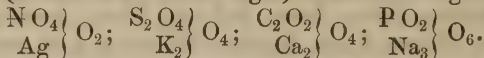
Dieser gegenüber steht eine zweite Ansicht, welche zuerst von Humphry Davy angedeutet, von Dulong aber näher entwickelt wurde. Diese Ansicht ist später von Clark, von Graham und von Liebig besprochen; in neuester Zeit haben Laurent, Gerhardt und Williamson, wie ihre Vorgänger annehmend dass die Salze aus den Säuren durch Vertretung von Wasserstoff mittelst Metall entstehen, Ansichten über Constitution der Salze entwickelt, welche vielfach Zustimmung gefunden haben (s. u. Säure S. 25).

Nach Dulong sind alle Salze den Haloidsalzen analog zusammengesetzt, und bestehen aus einem positiven Metall (oder einem organischen positiven Radical) und einem negativen Radical, dieses ist entweder ein Element (bei den Haloidsalzen von Berzelius) oder ein zusammengesetzter Körper (bei den Sauerstoffsalzen). Die Salze sind also hiernach alle binäre Verbindungen der ersten Ordnung, daher hat man diese Ansicht die Binartheorie genannt, während die Ansicht von Berzelius über Zusammensetzung der Sauerstoffsalze als dualistische Theorie bezeichnet ist.

Wir haben also in den Sauerstoffsalzen entweder eine Verbindung von Metalloxyd mit einer Säure anzunehmen, oder eine unmittelbare Verbindung von Metall mit einem zusammengesetzten für sich nicht isolirten Radical.

Schwefelsaures Kali ist . . . . $KO.SO_3$ oder $K.SO_4$
Salpetersaures Silberoxyd ist . . $AgO.NO_5$ oder $Ag.NO_6$
Kohlensaurer Kalk ist . . . . $CaO.CO_2$ oder $Ca.CO_3$
Neutrales phosphors. Natron ist . $3NaO.PO_5$ oder $3Na.PO_8$.

Nach Laurent und Gerhardt bezeichnet man die Salze, sie auf den Typus Wasser beziehend, in gleicher Weise wie die entsprechenden Säuren (s. d. Art. S. 25 u. folgd.) daher die obigen Salze:



$$\left.\begin{matrix}NO_4\\Ag\end{matrix}\right\}O_2;\quad \left.\begin{matrix}S_2O_4\\K_2\end{matrix}\right\}O_4;\quad \left.\begin{matrix}C_2O_2\\Ca_2\end{matrix}\right\}O_4;\quad \left.\begin{matrix}PO_2\\Na_3\end{matrix}\right\}O_6.$$

Die Sauerstoffsalze entstehen nun aus den Säurehydraten beim Hinzukommen von Metalloxyd unter Abscheiden von Wasser. Diese Thatsache erklärt sich nach den beiden Ansichten über Constitution der Säurehydrate und der Sauerstoffsalze auf verschiedene Weise; betrachten wir die Säuren und die Salze als Verbindung von zwei Oxyden, so ist das abgeschiedene Wasser Educt, es war schon fertig gebildet vorhanden; sind die Säuren Wasserstoffverbindungen, so ist das Wasser ein Product, gebildet aus dem Wasserstoff der Säuren und dem Sauerstoff der Oxyde:



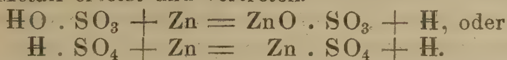
$$PbO + HO.SO_3 = PbO.SO_3 + HO, \text{ oder}$$



$$PbO + H.SO_4 = Pb.SO_4 + HO.$$

Die Salze entstehen bekanntlich häufig durch Auflösen von Me-

tall in verdünnten Säuren unter Entwickelung von Wasserstoff; nach der dualistischen Ansicht ist dieses Element hier durch Zerlegung von Wasser entstanden; nach der Binartheorie wird es einfach durch das eintretende Metall ersetzt und vertreten.



$$HO\,.\,SO_3 + Zn = ZnO\,.\,SO_3 + H, \text{ oder}$$
$$H\,.\,SO_4 + Zn = Zn\,.\,SO_4 + H.$$

Nimmt man die Säurehydrate als Wasserstoffverbindungen an, so kann man sagen, dass die Salze aus den Säuren entstehen, indem der vertretbare Wasserstoff durch Metall ersetzt wird; die Säurenhydrate sind also, verglichen mit den Metallsalzen, die Wasserstoffsalze.

Wenn wir die Elementargruppen SO_3 als Schwefelsäure, NO_5 als Salpetersäure, CO_2 als Kohlensäure u. s. w. nach Berzelius zu bezeichnen gewohnt sind, so können wir die Verbindungen $H.SO_4$, $Pb.SO_4$, $Pb.NO_6$, $Pb.CO_3$ eigentlich nicht mehr als Schwefelsäurehydrat, als schwefelsaures, salpetersaures, kohlensaures Bleioxyd bezeichnen, denn die Verbindungen enthalten nach dieser Bezeichnung weder die genannten Säuren noch Metalloxyd; Graham schlug daher vor, die Radicale SO_4 u. s. w. als Sulfatoxygen, Nitratoxygen, Carbonatoxygen u. s. w., und darnach die Metallverbindungen zu bezeichnen. Oder man hat die Verbindungen z. B. als Sulphanwasserstoff, Sulphan-Blei u. s. w. bezeichnet. Es würde schwierig sein, die älteren Namen durch solche neueren zu verdrängen und Gerhardt behält daher für die Säuren die alten Namen bei, und bezeichnet daher die Salze mit dem Namen der Säure und des Metalls oder des positiven Radicals (nicht des Metalloxyds oder Radicaloxyds), daher die Bezeichnung schwefelsaures, kohlensaures u. s. w. Kalium, Natrium, Calcium, Blei, Silber, Aethyl, Phenyl u. s. w.

Jede der Ansichten über die Zusammensetzung der Säurehydrate und der Sauerstoffsalze hat gewisse Vorzüge und andererseits Schwächen. Wir wollen in Kürze Einiges darüber anführen.

Die Binartheorie bietet den grossen Vortheil der Einfachheit, indem die Sauerstoffsalze und die Haloidsalze sich näher gerückt sind; sie erklärt besser die elektrolytische Zersetzung vieler Sauerstoffsalze in Metall einerseits und Säure + Sauerstoff andererseits. Sie erklärt eher die Thatsache, dass 1 Atom Base zur Bildung von normalem Salz so viel Atome Säure nöthig hat, als sie im freien Zustande Sauerstoff enthielt, indem sich hier aus dem Sauerstoff der Base und dem Wasserstoff des Säurehydrats geradeauf Wasser bilden muss.

Man hat gegen die Binartheorie namentlich die Umstände geltend gemacht, dass man dort genöthigt sei, eine Menge Radicale anzunehmen, die für sich im freien Zustande nicht bekannt sind, so SO_4, NO_6, CO_3, CrO_4, PO_6, PO_7, PO_8 u. s. w. für Schwefelsäure, Salpetersäure, Kohlensäure, Chromsäure, die drei Phosphorsäuren u. s. w., während man die wasserfreien Verbindungen SO_3, NO_5, CO_2, CrO_3, PO_5 u. a. kennt. Weiter ist eingewandt, dass manche Säuren für sich keine eigentlichen Hydrate bilden, so die Kohlensäure, Chromsäure u. a. Dann ist auch der Umstand geltend gemacht, dass z. B. wasserfreie Schwefelsäure und Chromsäure sich mit dem wasserfreien neutralen Kalisalz zu sauren Salzen verbinden, nach der alten Ansicht $KO.2SO_3$, $KO.2CrO_3$; nach der Binartheorie $K.S_2O_7$, $K.Cr_2O_7$; so dass neben den Verbindungen SO_4, CrO_4 auch noch S_2O_7, Cr_2O_7 bestehen. Besonders ist auch hervorgehoben, dass bei der grossen Verwandtschaft mancher

Metalle zu Sauerstoff, wie sie z. B. Kalium zeigt, es nicht wahrscheinlich sei, dass z. B. im Sulfat $K.SO_4$ das Kalium als solches und nicht als Kaliumoxyd enthalten sei. Aber das Kalium ist in der Verbindung $K.SO_4$ auch nicht frei, sondern überall mit dem Körper SO_4 verbunden, und daher, so lange nicht stärkere Verwandtschaften wirken, chemisch indifferent.

Die Haloidsalze sind sauerstofffreie binäre Verbindungen, die aus den Wasserstoff- oder vielmehr Haloidsäuren durch Eintreten von Metall an die Stelle von Wasserstoff entstehen, und sich bei Einwirkung von Metalloxyden auf die Haloidsäuren unter Austreten von dabei gebildetem Wasser bilden, in analoger Weise, wie es nach der Binartheorie auch bei den Sauerstoffsäuren bei dem Zusammenkommen derselben mit Metallen oder basischen Metalloxyden der Fall ist. Nach beiden Ansichten entstehen also Haloidsalze, indem Metall (oder ein basisches Radical in den organischen Verbindungen) den Wasserstoff der Säure vertritt.

Gerhardt bezieht die Haloidsalze wie die Haloidsäuren auf den Typus Wasserstoff $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$; so ist Chlorwasserstoff $\left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}$, und Chlornatrium $\left.\begin{matrix}Cl\\Na\end{matrix}\right\}$, Chloräthyl $\left.\begin{matrix}Cl\\C_4H_5\end{matrix}\right\}$ u. s. w.

Nachdem die Ansicht aufgegeben werden musste, dass die Haloidsalze wie die Sauerstoffsalze aus Metalloxyd und einer Säure[1]) bestehen, glaubte man bei der Aehnlichkeit ihrer Lösungen mit gelösten Sauerstoffsalzen annehmen zu müssen, dass die Haloidsalze wenigstens bei der Lösung durch Aufnahme der Elemente des Wassers sich in haloidsaure Metalloxyde verwandelten, so z. B. das Chlornatrium in Chlorwasserstoffsäure und Natriumoxyd, also $NaCl + HO = NaO.HCl$. Hierfür schien ausser der Aehnlichkeit mit den Sauerstoffsalzen die Thatsache zu sprechen, dass manche Haloidsalze so viel Krystallwasser enthalten, um geradeauf z. B. mit dem Chlor Salzsäure, mit dem Metall basisches Oxyd bilden zu können, so dass sie beim Erhitzen dann oft Salzsäure abgeben und Metalloxyd zurücklassen, wie z. B. das wasserhaltende Chlormagnium, Chloraluminium u. a.

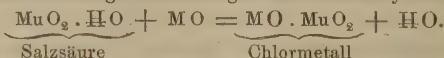
In gleicher Weise wie die Chlormetalle wurden auch Wasser haltende oder in Wasser gelöste Haloidsalze von Brom, Jod, Fluor, Cyan u. a., sowie die Schwefelmetalle, Selen- und Tellurmetalle als Verbindungen der betreffenden Wasserstoffsäuren mit Metalloxyd betrachtet.

Diese Ansicht, welche z. B. in L. Gmelin's vortrefflichem Handbuch der Chemie als gültig angenommen ist, dürfte jetzt nur noch wenige Anhänger haben.

Verbindungsverhältnisse der Säuren und Basen. Wir sehen bei den Sauerstoffsäuren, dass sie sich mit den Sauerstoffbasen meistens in verschiedenen Gewichtsverhältnissen vereinigen können, und

---

[1]) Nimmt man wieder mit Schönbein das Chlor als Muriumtrioxyd MuO_3 und daher die Salzsäure als eine Verbindung von Muriumbioxyd MuO_2 mit Wasser, so sind die Chlormetalle allerdings Verbindungen von Metalloxyden mit Muriumbioxyd:



$$\underbrace{MuO_2.HO}_{\text{Salzsäure}} + MO = \underbrace{MO.MuO_2}_{\text{Chlormetall}} + HO.$$

Hier ist also auch das Wasser Edukt, und das Chlormetall ein Sauerstoffsalz (vergl. Sauerstoff activer und Superoxyde).

wir unterscheiden darnach neutrale, saure und basische Salze. Die neutralen Salze der Alkalien und Erdalkalien mit den stärkeren anorganischen und organischen Säuren verhalten sich gegen Pflanzenfarben meistens indifferent, sie reagiren „neutral“; das findet aber durchaus nicht bei allen als neutral bezeichneten Salzen statt, manche derselben reagiren, obschon wir sie neutral nennen, sauer (schwefelsaure Thonerde), andere basisch (kohlensaures Kali); umgekehrt reagiren auch manche basische Salze neutral oder sauer, oder saure Salze neutral oder basisch. Wir halten uns bei dieser Bezeichnung der einzelnen Salze nicht an das Verhalten derselben Salze gegen Pflanzenfarben, sondern nur an das Atomverhältniss zwischen Base und Säure, oder, was bei den Sauerstoffsalzen dasselbe ist, an das Gewichtsverhältniss zwischen dem Sauerstoff der Säure und dem der Base (s. Sättigungscapacität). Als neutrale Salze bezeichnen wir die Verbindungen, in welchen das Hydratwasser der Säuren vollständig durch eine äquivalente Menge Base vertreten ist. Bei den Verbindungen der einbasischen Säuren tritt 1 Atom derselben $(RO_x)'$ zu 1 Atom einer einsäurigen Base MO, oder 2 Atome der Säure treten zu 1 Atom einer zweisäurigen Base, oder 3 Atome der Säure zu 1 Atom einer dreisäurigen Base, bei der Bildung von neutralem Salz:



$$MO\,.\,(RO_x)';\ MO_2\,.\,2\,(RO_x)';\ MO_3\,.\,3\,(RO_x)'.$$

Bei den zweibasischen Säuren sind 2 Atome der einsäurigen Base oder 1 Atom einer zweisäurigen Base nöthig, um mit 1 Atom zweibasischer Säure, oder es sind 2 Atome dreisäuriger Base nöthig, um mit 3 Atomen zweibasischer Säure ein neutrales Salz zu bilden:



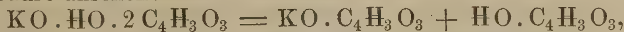
$$2\,MO\,.\,(RO_x)'';\ MO_2\,.\,(RO_x)'';\ 2\,MO_3\,.\,3\,(RO_x)''.$$

Bei den dreibasischen Säuren $(RO_x)'''$ verbindet sich 1 Atom mit 3 Atomen MO, oder mit 1 Atom M_xO_3; oder 3 Atome zweisäuriger Basen MO_2 mit 2 Atomen Säuren zu neutralem Salz:



$$3\,MO\,.\,(RO_x)''';\ MO_3(RO_x)''';\ 3\,MO_2\,.\,2\,(RO_x)'''.$$

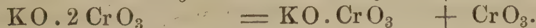
Saure Salze werden diejenigen Verbindungen genannt, in welchen das Verhältniss der Säure gegenüber der Base ein grösseres ist als in den neutralen Salzen; enthalten die Salze, auf die gleiche Menge Basis bezogen, anderthalbfach, zweifach, dreifach, vierfach soviel Säure als das neutrale Salz, so nennen wir es Anderthalbfach-, Zweifachsaures-, Dreifachsaures-, Vierfachsaures- u. s. w. Salz. Die sauren Salze der einbasischen Säuren lassen sich auch als Verbindungen von neutralem Salz mit Säurehydrat, oder in seltenen Fällen mit wasserfreier Säure ansehen:



$$KO\,.\,HO\,.\,2\,C_4H_3O_3 = KO\,.\,C_4H_3O_3 + HO\,.\,C_4H_3O_3,$$

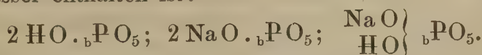


$$KO\,.\,HO\,.\,2\,SO_3 = KO\,.\,SO_3 + HO\,.\,SO_3,$$



$$KO\,.\,2\,CrO_3 = KO\,.\,CrO_3 + CrO_3.$$

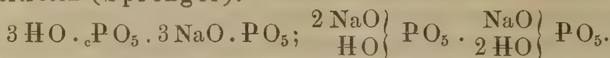
Bei den mehrbasischen Säuren nennen wir die Salze sauer, wenn nicht alles Hydratwasser der freien Säure durch eine äquivalente Menge Base ersetzt ist; so werden bei den zweibasischen Säuren die Salze sauer genannt, in welchen neben 1 At. einer einsäurigen Base noch 1 At. basisches Wasser enthalten ist:



$$2\,HO\,.\,{}_bPO_5;\ 2\,NaO\,.\,{}_bPO_5;\ \left.\begin{matrix}NaO\\HO\end{matrix}\right\}\,{}_bPO_5.$$

Bei den dreibasischen Säuren giebt es demnach zwei Reihen saurer Salze, anderthalbfachsaure, in welchen nur 2 Aeq. Hydratwasser durch Basen ersetzt, das dritte Aequivalent basisches Wasser

noch unvertreten ist; und dreifachsaure Salze, in welchen nur 1 Aeq. Wasser durch Base eliminirt, und 2 Aeq. Wasser noch die Stelle einer Base vertreten (Sprenger):



$$3\,HO\,.\,{}_{c}PO_5\,.\,3\,NaO\,.\,PO_5;\;\left.\begin{matrix}2\,NaO\\HO\end{matrix}\right\}PO_5\,.\,\left.\begin{matrix}NaO\\2\,HO\end{matrix}\right\}PO_5.$$

Die basischen Salze enthalten die Base gegenüber der Säure in einem grösseren Verhältniss als die neutralen Salze, wir kennen solche Verbindungen hauptsächlich von den ein- und zweibasischen Säuren, und betrachten sie als Verbindungen neutraler Salze mit Base oder Basenhydrat. Wir bezeichnen sie als $^1/_2$saures oder zweifachbasisches, $^1/_3$saures oder dreifachbasisches, $^1/_4$saures oder vierfachbasisches u. s. w., je nachdem sie 2, 3 oder 4mal soviel Base, oder also $^1/_2$, $^1/_3$, $^1/_4$ soviel Säure enthalten, als das neutrale Salz.

Wenn wir die Säurehydrate als Wasserstoffverbindungen ansehen, so sind die Salze die Verbindungen, welche aus den Säuren entstehen, indem der Wasserstoff durch Metalle oder andere elektropositive Radicale ersetzt ist; die neutralen Salze sind solche, in denen aller vertretbarer Wasserstoff ersetzt ist, während in den sauren Salzen nur ein Theil desselben verdrängt, ein Theil noch vorhanden ist. Die basischen Salze sind auch hier als Verbindungen anzusehen von neutralem Salz mit Base.

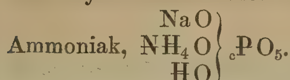
Da die Reaction der Salze für die Bezeichnung ob neutral, sauer oder basisch nicht maassgebend ist, so erscheinen auch diese Namen nicht sehr passend; man hat daher die neutralen Salze als normale bezeichnet; Gerhardt nennt *équisels* die Verbindungen, welche denjenigen Säuren entsprechen, die aus gleichen Volumen Wasserstoff und nicht metallischem Element bestehen (wie z. B. Chlorwasserstoff), oder denjenigen Sauerstoffsäuren, welche aus gleichen Volumen Wasser und Säureanhydrid bestehen (wie Schwefelsäurehydrat); er nennt *soussels* und *sursels* diejenigen Salze, welche mehr oder weniger Metalloxyd enthalten, als die *équisels*.

Dieselbe Säure kann nun gleichzeitig mit mehreren Basen, oder dieselbe Base mit mehreren Säuren verbunden sein, so entstehen die Doppelsalze. Meistens haben wir hier Verbindungen derselben Säure mit mehreren Basen. Bei den einbasischen Säuren müssen wir diese Doppelsalze als Verbindungen zwei verschiedener Salze ansehen. Nehmen wir die Schwefelsäure als einbasisch, so enthalten auch die Alaune solche Doppelsalze: $MO\,.\,SO_3 + M_2O_3\,.\,3\,SO_3$, wie auch die Verbindungen von Nickel-, Kobalt- oder Eisenoxydulsalz mit schwefelsaurem Alkali, z. B. das Doppelsalz $NiO\,.\,SO_3 + KO\,.\,SO_3 + 6\,HO$.

Bei den zweibasischen Säuren entstehen leicht solche Doppelsalze, indem statt 2 At. derselben Base sich je 1 At. zwei verschiedener Basen mit 1 At. der Säure verbinden; so ist das Seignettesalz (weinsaures Kali-Natron), $\left.\begin{matrix}KO\\NaO\end{matrix}\right\}C_8H_4O_{10}$, ein solches Doppelsalz.

Bei den dreibasischen Säuren entstehen die Doppelsalze so, dass 2 At. einer und 1 At. der zweiten Basen vorhanden sind; ein solches Doppelsalz ist das neutrale phosphorsaure Magnesia-Ammoniak, $\left.\begin{matrix}2\,MgO\\NH_4O\end{matrix}\right\}{}_{c}PO_5$. Eben solche Doppelsalze giebt es bei den arsensauren Salzen. Oder in den sauren Salzen können je 1 At. von zwei verschiedenen Basen neben

1 At. Hydratwasser vorhanden sein, so bei dem phosphorsauren Natron-Ammoniak,



$$\left.\begin{matrix}NaO\\NH_4O\\HO\end{matrix}\right\}{}_cPO_5.$$

Seltener enthalten die Doppelsalze Verbindungen derselben Basis mit verschiedenen Säuren, wie z. B. essigsaures und salpetersaures Bleioxyd.

Sind hier auf 1 At. der dreibasischen oder auf 3 At. einbasischer Säure 3 At. von drei verschiedenen Basen vorhanden, so haben wir die Tripelsalze, die wenig bekannt sind.

Die Haloidsalze entstehen aus den Haloidsäuren durch Eintreten von Metall an die Stelle von Wasserstoff, so die Metallchloride aus Chlorwasserstoff u. s. w. Wie die Haloidsäuren verhalten sich die Wasserstoffverbindungen von Schwefel, Selen, Tellur. Die Chloride, Bromide, Jodide und Fluoride der Metalle verbinden sich zuweilen unter einander zu Doppelverbindungen, Doppelhaloidsalzen, theils verbinden sie sich auch mit den entsprechenden Wasserstoffverbindungen, so das Goldchlorid mit Chlorwasserstoff u. s. w., Verbindungen, die der Zusammensetzung nach den Hydraten der entsprechenden Oxyde analog sind. Aehnlich verbinden sich die Sulfide, die Telluride und Selenide der Metalle unter einander wie mit den Wasserstoffverbindungen.

So wie unter sich können die Haloidsalze sich auch mit den Amphidsalzen, z. B. den Sauerstoffsalzen, zu Doppelsalzen vereinigen; so verbindet sich Chlorcalcium mit essigsaurem Kalk zu einem krystallisirbaren Salze.

Viele der Haloidsalze können aber auch Krystallwasser aufnehmen, so manche Chloride, Bromide u. s. w. Sie verbinden sich ferner gleich wie die Sauerstoffsalze auch mit freiem Ammoniak, so das Chlorsilber, das Chlorcalcium u. a.

Unter passenden Umständen vereinigen die Metallchloride sich leicht mit basischen Metalloxyden zu Oxychloriden, Verbindungen, die man häufig als basische Metallchloride (früher basisch-salzsaure Metalloxyde) bezeichnet, so das basische Eisenchlorid, das basische Kupferchlorid u. a.

So wie mit Oxyden verbinden die Chloride u. a. sich auch mit Sulfureten zu Chlorosulfiden u. s. w., so das Quecksilberchlorosulfuret u. a. Die Oxyde und Sulfurete verbinden sich auch endlich unter einander zu Oxysulfureten, so Bariumoxysulfuret, Quecksilberoxysulfuret u. a.

Die Sauerstoffsalze wie die Haloidsalze verbinden sich mit Wasser, welches sie theils als Krystallwasser, theils als Halhydratwasser aufnehmen (s. unter Wasser). Auch die Doppelsalze nehmen häufig noch Krystallwasser auf, so die Alaune, die Sulfate von Kali und Eisenoxydul und den letzterem isomorphen Oxyden, wobei dann zusammengesetztere Verbindungen entstehen.

Die Bildung der Salze erfolgt bei Einwirkung der Säure auf die betreffenden Basen oder deren Salze, oder durch Zersetzung eines Salzes mittelst einer Base oder eines anderen Salzes. Ebenso erfolgt die Zersetzung eines Salzes entweder schon durch Erhitzen für sich, oder bei Einwirkung einer Säure, einer Base oder eines Salzes.

Ueber Bildung, wie über Eigenschaften, Farbe, Geschmack, Löslichkeitsverhältniss und Zersetzung der Salze lässt sich im Allgemeinen wenig Wichtiges sagen; das auf die einzelnen Salze Bezügliche

wird bei den betreffenden Basen und Säuren, so wie unter den betreffenden Salzen aufgeführt. *Fe.*

Salzäther, leichter, leichte Salznaphta, syn. mit Aethylchlorür.

Salzäther, schwerer, Chloräther zum Theil, schwere Salznaphta, Salzöl. Mit diesen Namen bezeichnet man den ölartigen, in Wasser nicht löslichen Körper, den Scheele (1774) zuerst durch Destillation von Manganhyperoxyd und Chlornatrium mit Alkohol und Schwefelsäure und Waschen mit Wasser oder Kalkmilch erhielt. Am zweckmässigsten soll hier auf ein Gemenge von 2 Thln. Kochsalz und 2 Thln. Braunstein, 1 Thl. Alkohol von 90 Proc. Trall. und 5 Thle. concentrirte Schwefelsäure genommen werden. Dasselbe Product wird dargestellt durch Behandlung von wasserhaltendem Alkohol mit Chlor in der Kälte, Vermischen des Productes mit Wasser und Auswaschen des sich abscheidenden ölartigen Körpers, so lange sich noch etwas löst. Nach Liebig wird die grösste Ausbeute davon erhalten, wenn mit Chlorkalk gesättigter Alkohol mit seinem doppelten Volumen Wasser gemischt, und dann das ganze Gemenge ohne Absonderung des niederfallenden ölartigen Körpers mit seinem halben Gewicht Braunstein versetzt wird; der Braunstein löst sich, die Flüssigkeit wird erst grün, später braun.

Es ist gut dabei die Mischung abzukühlen, da sie sich oft selbst bis zur Entzündung erhitzt. Das Gemenge wird dann destillirt und das schwerere ölartige von dem leichteren wässerigen Destillat abgesondert, mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Das nach der einen oder der andern Weise erhaltene Product ist immer ein Gemenge sehr verschiedener Substanzen, Aethylchlorür, Essigäther, Chloral, und allen den Substitutions- und Zersetzungsproducten, welche durch Einwirkung von Chlor auf diese Verbindungen entstehen (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 477, so wie S. 117, 124 u. 126). Die Zusammensetzung dieses Gemenges ist eine sehr wechselnde nach den Mischungsverhältnissen, der Dauer der Einwirkung, Stärke des Alkokols u. s. w.

Der schwere Salzäther ist eine farblose ölartige Flüssigkeit von aromatischem Geruch, sich gegen Pflanzenfarben indifferent verhaltend; sein specif. Gewicht = 1,227; er siedet bei 112^0 bis 125^0 C.; ist unlöslich in Wasser, aber in jedem Verhältniss löslich in Alkohol; eine solche alkoholische Lösung ist der sogenannte Salzätherweingeist (s. d. Art.). Durch concentrirte Schwefelsäure wird der Salzäther beim Erwärmen geschwärzt; Kalihydrat zerlegt ihn unter Erhitzung, wobei eine braune harzartige Substanz zurückbleibt, während ein chlorhaltender ölartiger Körper von 1,07 specif. Gewicht übergeht, dessen Siedpunkt bei 104^0 C. liegt (Liebig[1]).

Der schwere Salzäther hat früher Anwendung in der Heilkunde gefunden, und es sind vielfache Versuche über seine Darstellung gemacht, von Scheele, von Westrumb, Pfaff u. s. w. *Fe.*

Salzbasen, syn. mit Basen.

Salzbilder, Halogene, Halyle. Berzelius nannte Chlor, Brom, Jod und Fluor, weil sie ohne Hinzutritt von Sauerstoff die Fähig-

[1]) Pogg. Annal. Bd. XXIV, S. 284.

keit haben, mit Metallen Verbindungen zu bilden, welche den Sauerstoffsalzen ähnlich sind, »Salzbilder«; hiermit wird gewöhnlich Haloïd (von ἅλς, Salz, und εἶδω, ähnlich sein) als synonym genommen, aber weniger passend, da Haloïd der Wortbildung nach mehr die Bedeutung hat von salzähnlichen Körpern, als die von einem Körper, der salzähnliche Verbindungen zu bilden vermag. Die Verbindungen der Salzbilder mit den Metallen sind dann die Haloïdsalze, einfacher als Haloïde zu bezeichnen.

Zu den Salzbildern wird wegen des ähnlichen Verhaltens namentlich noch das Cyan und das Rhodan, so wie Mellon und analoge Körper gerechnet. *Fe.*

Salz, bitteres, englisches oder **Epsomer**, s. **schwefelsaure Magnesia.**

Salz der Weisheit oder **Wissenschaft** ist das Quecksilberchlorid-Chlorammonium (Bd. VI, S. 772).

Salze der verschiedenen Säuren, s. bei den einzelnen Säuren.

Salzgärten, *Marais salans*, sind gewöhnlich am Meeresstrande angelegte flache, mit Thon ausgestampfte Gräben oder Canäle, welche dazu dienen, Meerwasser darin an der Luft verdampfen zu lassen zur Gewinnung des Seesalzes (s. Kochsalz Bd. IV, S. 426).

Salzgas, zündendes, obsolete Bezeichnung für Chlor.

Salzgeist, rauchender s. **Chlorwasserstoff.**

Salzgeist, versüsster. Chloratherweingeist, *Spiritus muriatico-aethereus*, *Spiritus vini chlorato-aethereus*, *Spiritus aetheris chlorati*, *Spiritus salis dulcis*, ist ein seit alten Zeiten angewendetes pharmaceutisches Präparat, welches durch Destillation einer Mischung von Schwefelsäure und Weingeist über Kochsalz und Braunstein gewonnen wird und neben Alkohol chlorhaltige Zersetzungsproducte desselben durch Chlor enthält. Die Vorschriften der Pharmakopöen weichen etwas von einander ab. Nach der Preussischen übergiesst man in einer Retorte 16 Unzen getrocknetes Kochsalz und 6 Unzen gepulverten Braunstein mit einer Mischung von 12 Unzen roher Schwefelsäure und 48 Unzen absolutem Alkohol und destillirt 42 Unzen ab. Das Destillat wird mit 3 Drachmen gebrannter Magnesia geschüttelt, abgegossen und rectificirt.

Die Hannoversche Pharmakopöe schreibt dieselben Verhältnisse von Kochsalz, Braunstein, Schwefelsäure und Weingeist vor, aber der letztere ist nicht wasserfrei, sondern nur höchst rectificirt. Sie lässt ferner nnr 36 Unzen abdestilliren und diese über eine Unze gebrannter Magnesia rectificiren.

Die Würtemberger Pharmakopöe und Geiger im Handbuch der Pharmacie Bd. II, S. 77 schreiben vor: 4 Unzen zerknistertes Kochsalz, 3 Unzen Braunstein, 8 Unzen Schwefelsäure und 12 Unzen höchst rectificirten Weingeist. Es sollen $9^1/_2$ Unze abgezogen werden. Das Product wird nöthigenfalls mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali entsäuert, abgegossen und für sich rectificirt. Specifisches Gewicht

nach der Preussischen Pharmacopöe = 0,815 bis 0,820, nach der Hannoverschen, Würtembergischen und nach Geiger = 0,840 bis 0,850.

Der Braunstein muss fein gepulvert und mit dem trockenen Kochsalz sorgfältig gemengt, beides mit der sauren Mischung aus Schwefelsäure und Alkohol gehörig in Berührung gebracht werden, ehe die Destillation beginnt. Diese geschieht aus dem Sandbade. Statt aus der Retorte mit Vorlage kann sie auch aus einem Kolben mit Liebigschem Kühlapparat vorgenommen werden. Die Rectification über Magnesia, ohne zuvoriges Abgiessen von derselben, ist wegen heftigen Stossens nicht zweckmässig, die Entsäureung geschieht gleich gut durch kohlensaures Kali und durch Magnesia, ja man kann auch Aetzkalilauge dazu gebrauchen, ohne Gefahr einer Zersetzung (Mohr). Der Rückstand in der Retorte, bestehend aus schwefelsaurem Natron und Manganoxydul, unzersetztem Kochsalz und Braunstein, erhärtet vollkommen. Man bringt ihn ohne Gefahr für den Apparat am besten durch Eingiessen von warmem Wasser, zuletzt von etwas Salzsäure heraus.

Der versüsste Salzgeist ist eine farblose, klare Flüssigkeit von dem schon angegebenen specifischen Gewicht. Er schmeckt und riecht eigenthümlich feurig, angenehm, ist neutral und erhält sich auch so beim Aufbewahren. Dies geschieht am besten in kleinen ganz gefüllten, wohl verschlossenen Gläsern an einem kühlen Orte. Mit 3 bis 4 Thln. Wasser vermischt, trübt er sich und lässt eine schwere Flüssigkeit (schweren Salzäther s. S. 214) fallen. Er lässt sich ohne Rückstand durch gelindes Erwärmen verflüchtigen.

Was die Zusammensetzung des Salzätherweingeistes betrifft, so weiss man darüber nichts Bestimmtes. Es ist bekannt, dass Chlor bei der Einwirkung auf Alkohol diesem nach und nach Wasserstoff entzieht und an dessen Stelle tritt, dass Producte von verschiedenen Eigenschaften gebildet werden, die sich schwierig trennen lassen. Eine solche Reaction findet auch bei diesem Präparate statt, aber es ist nicht genau zu sagen, wie weit sie sich erstreckt. Es enthält den sogenannten, schweren Salzäther, eine flüssige, chlorhaltige Verbindung von nicht constanter Zusammensetzung. Eine Bildung von Aldehyd kann bei der Darstellung des versüssten Salzgeistes möglicher Weise auch stattfinden durch eine indirecte Oxydation des Alkohols durch Vermittelung des Chlors und zugleich Bildung von Essigäther. Die Gegenwart von Aldehyd lässt sich daraus abnehmen, dass das rohe Product bei der Rectification über gebrannte Magnesia zuweilen statt eines weissen einen von Aldehydharz bräunlich gefärbten Rückstand giebt. Die saure Reaction des rohen Destillats rührt gewiss von Salzsäure her.

Wp.

Salzhäutchen, Krystallhäutchen. Beim Abdampfen von wässerigen Salzlösungen zeigt sich bei hinreichender Concentration auf der Oberfläche dieser Lösungen ein sehr dünner hautähnlicher Ueberzug von festem Salz, ein Anzeichen, dass die Lösung concentrirt genug, so dass auf der Oberfläche schon die Krystallisation beginnt; man dampft daher die Lösungen oft bis zum „Krystallhäutchen“ ab. Wenn die Flüssigkeit stark aufwallt, so bildet sich ein solches Häutchen natürlich nicht; bei hygroskopischen Körpern zeigt sich dieses Krystallhäutchen auch nicht.

Fe.

Salzige Säure ward Ende des vorigen Jahrhunderts die

Salzsäure genannt, da man darin ihrem Verhalten nach weniger Sauerstoff als im Chlor annahm, und das letztere dann als Salzsäure benannte.

Salzkupfererz, Smaragdochalcit, Chlorkupfererz, syn. mit Atakamit (s. d. Art. Bd. II, Abth. 1, S. 400).

Salzlauge. Bezeichnung für Salzlösung.

Salzmesser s. Hallymeter s. d. Art. Bd. III, S. 767 u. d. Art. Bieruntersuchung 2. Aufl. Bd. II. Abth. 1, S. 1089.

Salznaphta s. Salzäther, schwerer (S. 214), und Aethylchlorür (2te Aufl. Bd. I, S. 295).

Salzöl, schweres, syn. mit Salzäther, schwerer.

Salzradical nennt Graham die nach der Binartheorie in den Sauerstoffsalzen neben dem Metall enthaltenen Verbindungen NO_6 u. s. w. (s. d. Art. Säuren und Salz).

Salz, rothwerdendes, Rothsalz, nannte Zeise das Kohlensulfidammonium ($NH_4S . CS_2$) wegen der beim Auflösen eintretenden Färbung (s. Bd. IV, S. 534).

Salzsäure, Salzsäuregas s. Chlorwasserstoff.

Salzsäure, dephlogistisirte, nannte Scheele das Chlor.

Salzsäure, hypothetisch trockene. Der Umstand, dass in verschiedenen Säuren Sauerstoff nachgewiesen war, brachte auf die Vermuthung, dass alle Säuren Sauerstoff enthielten. Unter Betrachtung der übrigen Eigenschaften von Chlor und Salzsäure und ihres Verhaltens gegen andere Körper kam man zu der Annahme dass sie auch Sauerstoff enthielten, und Oxyde eines unbekannten Radicals seien, welches den Namen Murium oder Muriaticum erhielt; 1 Aeq. Murium ($Mu = 11,5$) sollte sich dann mit 2 Aeq. Sauerstoff zu »hypothetisch-trockener Salzsäure«, MuO_2, nach Berzelius also Muriumbioxyd, verbinden, mit 3 Aeq. MuO_3 zu »oxydirter Salzsäure« oder Chlor (*Superoxydum Muriaticum*); mit 8 Aeq. zu »hyperoxydirter Salzsäure«, MuO_8, oder Chlorsäure u. s. f. Die Verbindung von 1 Aeq. hypothetisch-trockener Salzsäure mit 1 Aeq. Wasser, $MuO_2 + HO$ (*Murias hydricus*), bildet dann das salzsaure Gas oder Chlorwasserstoffgas, in welchem das Wasser so fest gebunden ist, dass es durch die gewöhnlichen Mittel nicht nachgewiesen werden kann. Die Phosphorchloride sind dann z. B. Verbindungen von hypothetisch-trockener Salzsäure mit phosphoriger Säure oder mit Phosphorsäure ($PCl_3 = PO_3 + 3\,MuO_2$; $PCl_5 = PO_5 + 5\,MuO_2$); die Metallchloride sind hypothetisch-trockene salzsaure Metalloxyde ($KCl = KO . MuO_2$). Die Bildung dieser Verbindungen aus oxydirter Salzsäure (Chlor) und Metall erfolgt in der Weise, dass das erstere 1 Aeq. Sauerstoff an die Metalle abtritt, und sich so hypothetisch-trockenes salzsaures Metalloxyd bildet $K + MuO_3 = KO . MuO_2$. Beim Zusammenkommen von oxydirter Salzsäure (Chlor) mit Metalloxyden scheidet sich Sauerstoff aus der ersten Verbindung aus: $CaO + MuO_3 = CaO . MuO_2 + O$. Beim Zusammenkommen von gewöhnlichem Salzsäuregas und Metalloxyden wird Wasser aus der ersten Ver-

bindung abgeschieden, und es entsteht hypothetisch-trockene Salzsäure, die sich mit dem Oxyd vereinigt, $KO + MuO_2 . HO = KO . MuO_2 + HO$. Nachdem diese antichloristische Theorie zuerst hauptsächlich von Humphry Davy bekämpft war, wurde sie endlich (um 1820) von Berzelius aufgegeben, und so die chloristische Theorie allgemein angenommen. In neuester Zeit giebt jedoch Schönbein an, dass viele Gründe ihn veranlassen, das Chlor wieder als Sauerstoff haltend zu betrachten, und zwar als Hyperoxyd eines unbekannten noch nicht isolirten Radicals (s. Sauerstoff, activer und Superoxyde). *Fe.*

Salzsäure, oxydirte oder oxygenirte, *Acidum muriaticum oxydatum* s. *oxygenatum*, nannte Berthollet das Chlor (s. d. Art.).

Salzsäure, rauchende, wässerige s. Chlorwasserstoff.

Salzsäure, salpetrige, syn. Königswasser oder Salpetersalzsäure.

Salzsäure-Superoxydul oder -Hyperoxydul nannte Berzelius früher das Chlor.

Salzsäure, trockene s. S. 217.

Salzsäure, überoxydirte, *Acidum muriaticum hyperoxygenatum*, nannte Berthollet die Chlorsäure.

Salzsäure, vollkommene, syn. Chlor.

Salzsaure Salze. Als solche wurden früher die trockenen Chlormetalle betrachtet (s. hypothetisch-trockene Salzsäure); L. Gmelin betrachtet als salzsaure Metalloxyde die gelösten oder wasserhaltenden Chlormetalle (s. d. Art.).

Salzseen [1]). An verschiedenen Theilen der Erde finden sich Binnenseen, welche Chlornatrium und andere Bestandtheile des Meerwassers wie der Salzsoolen in grosser Menge enthalten, Bestandtheile, die ihnen durch die Bäche und Flüsse, welche sich in diese Seen ergiessen, zugeführt werden. Wenn hier in den wärmeren Jahreszeiten das Wasser mehr oder weniger stark verdampft, so scheidet sich hauptsächlich mehr oder weniger reines Chlornatrium ab, und das zurückbleibende Wasser nähert sich in seiner Zusammensetzung dann den Mutterlaugen unserer Salzsoolen, es hält namentlich reichliche Mengen Magnesium- und Calciumchlorid, und daher weniger Chlornatrium, überdiess Bromverbindungen, Kalisalze u. dgl.

Besonders bekannt als Salzsee ist seit alten Zeiten das Todte Meer in Palästina; sein Wasser ist öfter analysirt, aber von wechselnder Zusammensetzung gefunden, was sehr begreiflich ist, da zuweilen wohl der Zufluss von weniger salzreichem Wasser ein anderes Mal die Verdampfung stärker ist (s. unten).

---

[1]) Literatur. A. v. Humboldt's Asie central, T. I.; Göbel's Reise in die Steppen des südlichen Russlands; G. Bischoff's Lehrbuch der chem. und phys. Geologie, Bd. II; Blum's Lithurgik, S. 359.

Sehr zahlreich finden sich die Salzseen in der grossen Niederung im nördlichen Asien, deren tiefster Kessel das Kaspische Meer und der Aralsee ist, und die sich weit in das Innere des Landes erstreckt, und bis jenseits Sarepta, wie bis zum Eltonsee und in die Steppen von Bogdo zwischen der Wolga und dem Jack sich hinzieht. Man kennt im Gouvernement Astrachan 129 solcher Seen, von welchen 32, und um Kistiar, Gouvernement des Kaukasus, 21 Seen, von welchen 18 ausgebeutet werden. Diese Seen haben meist eine elliptische Gestalt, und selten mehr als 9000 bis 12000 Fuss im Umfang. Der Salzgehalt wird diesen Seen durch die Bäche und Flüsse zugeführt, welche das Salz theils aus Steinsalzlagern, theils aus dem oft mit Salz sehr stark imprägnirten und nur wenige Salzpflanzen hervorbringenden Boden aufnehmen.

Indem das Wasser dieser Seen in der wärmeren Jahreszeit verdunstet, an seichten Stellen wohl ganz austrocknet, setzt sich das Kochsalz besonders im Juli und August am Boden ab, oft in mehrere Zoll dicken Lagen. So scheiden sich aus den Seen bei Massahir und Sich auf der Halbinsel Abscheron am Kaspischen Meer jährlich 2 bis 3 Zoll dicke Salzschichten ab, und man gewinnt aus ersterem See an 60000, aus dem zweiten an 8000 Ctr. trockenes Salz. Einer der bedeutendsten dieser Salzseen ist der Eltonsee in der Kirgisensteppe im Saratowschen Gouvernement, zwischen der Wolga und dem Uralflusse. Sein Durchmesser ist zwischen 16 und 20 Werste; sein Umfang 4 Werste; er hat flache Ufer und ist überall zu durchwaten. Im Sommer verdampft das Wasser, und dabei scheidet sich, sobald es concentrirt genug ist, das feste Salz ab, in zuerst mehr lockern, später dicht werdenden Massen. Das Salz ist sehr unrein, enthält viel Chlormagnium, und schmeckt daher scharf und bitter. Bleibt das Salz im See, und kommt hier im folgenden Frühling frisches Wasser hinzu, so löst dieses, indem es das feste Salz durchdringt, hauptsächlich die fremden Salze auf, und lässt das reine Kochsalz als eine feste steinartige, bläuliche, rein salzig schmeckende Masse zurück. Zugleich schlägt sich aber nun ein schwarzer Schlamm nieder, bedeckt das Salz und trennt so den Absatz des einen Jahres von dem des folgenden, so dass sich auf diese Weise die Producte der einzelnen Jahre scharf von einander trennen. Man hat bei einem 1805 vorgenommenen Bohrversuche auf 2 Faden Tiefe 100 solcher Schichten durchsunken, dann aber das Bohren nicht weiter fortgesetzt.

Der Salzabsatz vieler dieser Seen wird nun gewonnen, und zwar einfach durch Aufbrechen und Sammeln, und ein grosser Theil Russlands erhält seinen Bedarf an Salz allein aus solchen Salzseen. Am Eltonsee sollen 1832 an 800000 Ctr. Salz gewonnen sein. Es werden nur die wenigsten dieser Salzseen benutzt, und die Ausbeute könnte, wenn das Bedürfniss es verlangt, bedeutend gesteigert werden.

Wir geben zum Schluss die Analyse des Wassers mehrerer solcher Salzseen.

I. Wasser aus dem Todten Meere von C. G. Gmelin.

II. Wasser aus dem Todten Meere, von Marchand, specif. Gewicht 1,185.

III. Wasser aus dem Todten Meere, von Booth und Muckle, specif. Gewicht = 1,227.

IV. Wasser aus dem Todten Meere (im Juni 1854 geschöpft), von Moldenhauer, specif. Gewicht 1,160.

V. Wasser aus dem Todten Meere (Frühjahr 1855 geschöpft), von Boussingault, specif. Gewicht 1,194.

100 Theile Wasser enthalten:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Chlornatrium	7,1	6,5	7,8	2,9	6,5
Chlormagnium	11,8	10,5	14,6	6,8	10,7
Chlorcalcium	3,2	2,9	3,1	1,5	3,6
Chlorkalium	1,7	1,4	0,6	2,4	1,6
Chlormangan	0,2	—	—	—	—
Chloraluminium	0,1	0,01	—	—	Spur
Brommagnium	0,4	0,2	—	0,2	0,3
Bromkalium	—	—	0,03	—	—
Schwefelsauren Kalk	0,05	0,08	0,07	0,06	0,04
Schwefelsaure Magnesia	—	—	—	—	—
Wasser	74,5	78,2	73,6	86,1	77,2

In dem Wasser des Todten Meeres sind ausserdem zum Theil nachgewiesen: Spuren von Eisen, Chlorammonium, Kieselsäüre, kohlensaure Erden, stickstoffhaltende und bituminöse organische Substanz.

VI. Oroomiahsee im nordwestlichen Persien, von Hitchcok, specif. Gewicht 1,155.

VII. Eltonsee, von Göbel (im Frühjahr geschöpft).

VIII. „ „ Erdmann (im Sommer geschöpft).

IX. „ „ G. Rose (im Herbst geschöpft).

G. Rose fand in dem Lehmboden des Ufers dieses Sees Gypskrystalle, so wie auf dem Wasser kleine Krystallgruppen von schwefelsaurer Magnesia.

X. Bittersalzsee von Kigatsch, einem Arm, durch welchen sich die Wolga ins Kaspische Meer ergiesst. Auf dem Boden dieses Sees findet sich ein Fuss mächtiger Absatz von dem Doppelsalz $NaO.SO_3 + MgO.SO_3 + 4HO$.

XI. Salzsee Tusly, unweit der grossen Strasse von Sympheropol nach Eupatoria.

100 Theile Wasser enthalten:

	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.
Chlornatrium	19,0	13,1	7,4	3,8	10,5	18,1
Chlormagnium	0,5	10,5	16,3	19,7	9,9	5,7
Chlorcalcium	—	—	—	—	—	—
Chlorkalium	—	0,2	—	0,2	—	0,6
Schwefelsauren Kalk	0,1	—	0,04	—	—	0,3
Schwefelsaure Magnesia	0,8	1,6	2,2	5,3	8,2	2,3
Wasser	79,5	74,4	73,5	70,8	71,3	72,9

XII. Bogdosee, nordöstlich vom Bogdoberg in der Kaspischen Steppe.

XIII. Salzsee von Tschakrakskoi, unweit Kertsch, nur durch einen 6 bis 10 Faden breiten Landstreifen vom Asowschen Meere getrennt.

XIV. Stepanowsee.
XV. Inderskscher See.
XVI. Faules Meer an der Ostküste der Krimm, vom Asowschen Meere nur durch eine schmale Landzunge getrennt. Das Wasser enthält etwas Schwefelcalcium, riecht nach Schwefelwasserstoff und nach Salzsäure.
XVII. Salzsee von Arsargar, nach dem Bogdosee der grösste in der Steppe zwischen Wolga und Uralfluss.

100 Theile Wasser enthalten:

	XII.	XIII.	XIV.	XV.	XVI.	XVII.
Chlornatrium	21,6	28,9	22,4	23,9	14,2	17,8
Chlormagnium	4,9	4,2	0,9	1,7	1,9	0,2
Chlorcalcium	0,9	—	—	—	—	—
Chlorkalium	—	—	—	0,1	—	—
Schwefelsauren Kalk	0,1	—	0,05	0,04	—	0,08
Schwefelsaure Magnesia	1,0	4,2	0,7	0,3	1,2	0,04
Wasser	71,5	73,5	75,9	73,8	82,6	81,9

Die Analysen X. bis XVII. sind von Göbel; nur bei einigen derselben wurde das Wasser auf Brom- und Kalisalze untersucht, welche beide sich auch darin fanden; es ist wahrscheinlich, dass alles Wasser diese Bestandtheile enthält. *Fe.*

Salz, Seidschützer oder Seidlitzer, syn. **schwefelsaure Magnesia.**

Salzsoole. Quellen, welche im Verhältniss zu anderen Bestandtheilen vorwaltend Chlornatrium enthalten, und daher zur Gewinnung von »Soolensalz«, Kochsalz oder Siedsalz dienen. In manchen Salinen werden die »Salzsoolen« auch durch Auflösen von Steinsalz oder Seesalz in Meerwasser oder schwach salzhaltendem Wasser dargestellt. Die Zusammensetzung der Soolen, ihr Gehalt an Chlornatrium und an anderen Salzen ist sehr verschieden (vergl. Kochsalz Bd. IV, S. 422). Eine genaue Untersuchung der Soolen der preussischen Provinz Sachsen ist von L. J. Heine [1]) ausgeführt; die durch Bohrung erhaltenen concentrirten Soolen der Württembergischen Salinen sind von H. Fehling [2]) untersucht.

Samadera indica, Gärtn. (*Vithmannia elliptica* Vahl), von den Malayen Galip Pahit genannt, ein auf Java wachsender Baum, zu der Klasse der Terebinthaceen, Ordnung der Simarubeen gehörig. Die sehr zahlreichen Früchte, welche in lederartigen Schläuchen eingeschlossen sind, die Form der Mandeln haben und etwa $1\frac{1}{5}$ Grm.

---

[1]) Archiv f. Mineral., Geogn., Bergbau u. Hüttenk. v. Karsten u. v. Decken, Bd. XIX, S. 1: im Auszug Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXVI, S. 184. — [2]) Chem. Untersuchung der Soolen etc. d. Königl. Württemb. Salinen, Stuttgart 1847; im Auszug Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLV, S. 276; Pharm. Centralbl. 1848, S. 293.

wiegen, und die Rinde zeichnen sich durch einen besonders intensiv-bitteren Geschmack aus. Nach C. L. Blume[1]) enthalten 100 Theile

	der Früchte:	der Rinde:
in Aether lösliche Theile	34,2	1,4
in Weingeist „ „	8,4	5,1
in Wasser „ „	10,6	1,2
in Kali „ „	0,1	Spur
Cellulose	39,0	70,6
Wasser	4,6	11,8
Aschenbestandtheile . .	2,7	7,9

Aether zieht aus den Früchten ein farbloses Oel von eigenthümlichem Geruch, durch Alkalien verseifbar.

Der alkoholische Auszug der Früchte enthält hauptsächlich ein braunes, sehr bitter schmeckendes Harz (?), welches in Wasser etwas löslich ist, an der Luft Feuchtigkeit anzieht und zerfliesst.

Der wässerige Auszug der Früchte giebt ein an der Luft zerfliessendes Extract, welches sehr bitter schmeckt, Gerbsäure, Bitterstoff und einen eigenthümlichen Bitterstoff, Samaderin genannt, enthält (s. unten).

Die Asche der Früchte enthält kohlensauren Kalk, Chlorkalium und Chlorcalcium.

Aus der Rinde zog Aether ein hellgelbes Fett von weicher harzartiger Consistenz, welches durch Alkalien nur theilweise verseift wird, und ein Gemenge von Harz und Fett zu sein scheint.

Der weingeistige und der wässerige Auszug der Rinde haben dieselben Eigenschaften und Bestandtheile, wie die der Früchte.

Unter diesen Bestandtheilen ist namentlich ein, wie es scheint, eigenthümlicher Bitterstoff, das Samaderin, welches am leichtesten aus dem wässerigen Auszug der Früchte oder Rinde dargestellt wird, indem man diesen zum Extract verdampft, das man wiederholt mit kleinen Mengen Alkohol behandelt; das Samaderin bleibt zurück und wird durch Auflösen in Wasser und Behandeln mit Thierkohle gereinigt.

Das Samaderin ist glänzend weiss, blattförmig, etwas federartig krystallinisch; es schmeckt anhaltend und intensiv bitter, stärker als vielleicht irgend ein anderer Körper; es ist in Wasser leichter löslich als in Alkohol, löst sich auch etwas in gewöhnlichem Aether. Seine Lösung ist vollkommen neutral. Beim Erhitzen schmilzt es und giebt Dämpfe von scharfem, bitterem Geschmack. Salzsäure und Salpetersäure färben das Samaderin gelb, concentrirte Schwefelsäure giebt damit sogleich eine prächtig-rothviolette Färbung, die nach einiger Zeit verschwindet, es bilden sich dabei federartige stark irisirende Krystalle in reichlicher Menge. Gegen die Lösungen der Salze wie Kupfersalz, Eisenoxydul- und Eisenoxydsalz, Silbersalz, Platinchlorid, wie gegen Jodtinktur, chromsaures Kali und Ferridcyankalium verhält die Lösung von Samaderin sich vollkommen indifferent.

Ueber die Zusammensetzung des Samaderins, so wie die eigenthümliche Zersetzung mit Schwefelsäure, sollen weitere Untersuchungen angestellt werden. *Fe.*

---

[1]) Archiv d. Pharm. Bd. CXLVI, S. 265; Chem. Centralbl. 1859, S. 90.

Samaderin s. Samadera indica.

Samarskit, Uranotantal, Yttroilmenit. Unter den Mineralen, welche Niobverbindungen enthalten, ist das von H. Rose Samarskit genannte Gegenstand mehrfacher Untersuchungen gewesen, ohne dass bisjetzt eine endgültige Formel gefunden wurde, was wohl darin seinen Grund hat, dass die Niobverbindungen noch nicht genügend bekannt sind. Peretz [1]), R. Hermann [2]) und Chandler [3]) haben als wesentliche Bestandtheile Niobsäure oder eine andere Verbindung des Niobium (Hermann [4]), Eisenoxydul, Yttererde, Uranoxydul oder Oxyd gefunden, ausser denen noch geringe Mengen von Kalk- und Talkerde, Cer- und Lanthanoxyd und Manganoxydul vorkommen, und Hermann [5]) unterscheidet davon den Yttroilmenit, den H. Rose damit vereinigte. Das am Ilmengebirge bei Miask vorkommende Mineral scheint, wie Hermann [6]) gewiss annimmt, in der Gestalt mit dem Niobit übereinzustimmen, und bildet undeutliche, körnige, platte Krystalloïde mit muscheligem Bruche. Er ist sammtschwarz, stark halbmetallisch glänzend, undurchsichtig, spröde, hat dunkelröthlichbraunen Strich und die Härte = 5,0 bis 6,0. Die Angaben über das specifische Gewicht sind abweichend, meist ist es = 5,6 bis 5,7 angenommen, wogegen Hermann das des Yttroilmenits = 5,39 bis 5,45 angiebt. Im Kolben erhitzt, zerknistert er etwas, verglimmt, berstet auf, wird schwärzlich braun und leichter (specifisches Gewicht des Yttroilmenits), vor dem Löthrohre schmilzt er an den Kanten zu einem schwarzen Glase und giebt mit Flussmitteln die Reactionen auf Niobium, Eisen und Uran. In Salzsäure ist er schwer, doch vollständig auflöslich, die Lösung ist grünlich; leichter wird er durch Schwefelsäure oder saures schwefelsaures Kali zerlegt.

Neuerdings berechnete R. Hermann [4]) die metallische Säure des Samarskit als niobige Niobsäure.

Nach C. U. Shepard [7]) hat sich auch in Rutherford County in Nord-Carolina Samarskit in Gestalt eckiger Körner in goldhaltigem Sande gefunden, dessen physikalische Eigenschaften mit denen des Samarskit übereinstimmen. Auch die von T. S. Hunt [8]) gefundenen Bestandtheile sprechen für die Identität mit Samarskit.

Sambucus. Eine zu den *Caprifoliaceae* gehörende Pflanzengattung. Die Beeren von *S. Ebulus* L., Attichbeeren, enthalten nach Braconnot Aepfelsäure, nach Zeller auch ein sehr klebriges Weichharz, welches sich als Vogelleim benutzen lässt. Man erhält letzteres, wenn die durch Auspressen vom Safte befreiten Beeren mit Wasser bis zum Kochen erhitzt und dann warm ausgepresst werden. Es sondert sich am Rande des Presssacks ab. Nachdem es mit Wasser mehrmals ausgekocht und dann in gelinder Wärme getrocknet ist, stellt es eine olivengrüne, in Fäden ziehbare, dem Vogelleim ähnlich riechende Masse dar, die in absolutem Alkohol wenig, in Aether leicht löslich ist,

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. LXXI, S. 157. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLIV, S. 218; Bd. L, S. 176; Bd. LXVIII, S. 96. — [3]) Liebig u. Kopp's Jahresber. 1856, S. 871. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVIII, S. 96. — [5]) Vergl. Kenngott's Uebers. 1855, S. 86. — [6]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. L, S. 176. — [7]) Sill. Amer. Journ. T. XII, p. 220; T. XIV, p. 341. — [8]) Sill. Amer. Journ. T. XIV, p. 341.

von Alkalien selbst in der Hitze wenig angegriffen wird und sich mit kochender Salpetersäure in ein gelbes, nicht mehr klebendes Harz verwandelt.

Von *Sambucus nigra* L., schwarzer Hollunder, Flieder, einem baumartigen Strauche, enthält die Wurzelrinde, nach Simon, ein Erbrechen und Purgiren bewirkendes Weichharz, welches man aus dem alkoholischen Extract derselben mit Aether und Verdunsten der Lösung erhält. Die Rinde des Stammes enthält eisenbläuenden Gerbstoff. — Die häufig als Heilmittel angewendeten Blumen enthalten, nach Eliason [1]), flüchtiges Oel, Kleber, Eiweiss, Schleim, Harz, Gerbstoff, Extractivstoff, Chlorcalcium, schwefelsaures Kali, schwefelsauren und phosphorsauren Kalk und äpfelsaures Kali. Das flüchtige Oel ist in Wasser leicht löslich und kann deshalb durch Destillation der Blumen mit Wasser nicht gut gewonnen werden, man erhält es aber, nach Winkler, wenn man das über frische Hollunderblumen abgezogene concentrirte Wasser mit Kochsalz sättigt und mit Aether schüttelt. Beim Verdunsten des letzteren bleibt es zurück. Es ist farblos, leichter als Wasser und von einem dem der Blumen entsprechenden, durchdringenden Geruche, der, ähnlich wie Moschus, grosse Räume schnell erfüllt. Bei 0° gesteht es zu einer krystallinischen Masse, ähnlich dem Rosenöl. Durch Destillation über Chlorcalcium lässt es sich entwässern. Der Siedepunkt desselben liegt sehr hoch. An der Luft färbt es sich schnell braun, verdickt sich und riecht dann veralteten Hollunderblumen sehr ähnlich. Es soll schwefelhaltig sein. — Die Beeren des Hollunders enthalten, nach Scheele, Aepfelsäure, aber keine Citronsäure, ferner Zucker, Gummi, den unbekannten, schweisstreibenden Bestandtheil der Blüthen und einen rothen Farbstoff, der durch wenig Alkali blau, durch mehr grün wird. Es gelingt, nach Bley, nicht, daraus durch Gährung einen brauchbaren, schmackhaften Wein zu erzielen. *Wp.*

Samech Paracelsi. So ward früher das neutrale weinsaure Kali bezeichnet (Kopp).

Samenflüssigkeit (*Sperma*). Die von den Hoden abgesonderte thierische Samenflüssigkeit erscheint gemengt mit dem Secrete der Prostrata als eine schleimige Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch und neutraler oder alkalischer Reaction. In Wasser sinkt sie unter und vertheilt sich darin beim Umrühren; sie ist indessen nur wenig darin löslich. Die Lösung wird durch Tannin gefällt, durch Ferrocyankalium, nicht aber durch Sublimat getrübt. Durch Alkohol wird die Flüssigkeit coagulirt. Das Coagulum löst sich in Schwefelsäure, Salpetersäure und Essigsäure bei gelinder Erwärmung auf und die Lösung wird durch Verdünnen mit einer hinreichenden Menge Wassers flockig gefällt. Der in Alkohol unlösliche Theil des eingetrockneten Samens giebt an kochendes Wasser noch einen Theil ab und diese wässerige Lösung giebt mit essigsaurem Bleioxyd, Zinnchlorür, Sublimat, Silbersalpeter und Tannin schleimige Niederschläge.

Als wesentlichen Formbestandtheil enthält der reife thierische Samen die Samenfäden (Samenkörper, Spermatozoiden), mit einer endlichen Verdickung versehene, meist büschelweise vereinigte Fäden

---

[1]) Trommsdorff N. Journ. Bd. IX, S. 1. 248.

von etwa 0,004‴ Länge. Es kommt denselben durch verschiedene physikalische und chemische Einflüsse Bewegung zu. Chemisch wirkende Agentien, z. B. Alkohol, Metallsalze, können diese Bewegung aufheben, auch bedeutende Temperaturveränderungen beschränken dieselbe oder heben sie ganz auf. Die Samenfäden widerstehen der Fäulniss ziemlich lange. In Säuren und Alkalien lösen sich die Fäden beim Erwärmen und zwar löst sich der verdickte Endtheil am schwierigsten. Sie scheinen sehr reich an festen Bestandtheilen zu sein, denn bei vorsichtigem Einäschern des Samens erhält man eine Asche, welche die Formen der Samenfäden noch vollständig erkennen lässt (Valentin).

In chemischer Beziehung weiss man in Betreff der Zusammensetzung der Samenflüssigkeit nicht viel mehr oder weniger als von anderen schleimigen thierischen Flüssigkeiten. Man suchte daraus wie gewöhnlich einen eigenthümlichen Stoff, das Spermatin, darzustellen und, nach Vauquelin, sind in 100 Thln. Samenflüssigkeit, neben 90 Thln. Wasser, 3 Thln. phosphorsauren Kalk und 1 Thl. Natron, 6 Thle. dieses eigenthümlichen Stoffes enthalten. Kölliker fand im Sperma des Stiers etwa 2,2 Aetherextract und 15 Proc., in dem des Pferdes etwa 16,5 Proc. organischer Substanz. Aus dem Sperma des Karpfen erhielt er 24,1 Proc. festen Rückstandes. In letzterem Sperma soll, nach Gobley, Glycerinphosphorsäure enthalten sein.

Von anorganischen Verbindungen sind im Sperma besonders Schwefelsäure, Phosphate und Chloride der Alkalimetalle, so wie Phosphate von Calcium und Magnesium enthalten. Die Gesammtmenge derselben beträgt, nach Kölliker, beim Stier etwa 2,6 Proc., beim Pferde 1,6 Proc., beim Frosche 1,36 Proc., nach Vauquelin beim Menschen gegen 4 Proc., nach Frerichs bei den Samenfäden des Karpfen 5,21 Proc. In letzteren fand Frerichs ausserdem noch etwa 4 Proc. eines butterähnlichen Fettes. Frerichs glaubt, dass die Samenfäden in ihrer Jugend aus einer eiweissartigen Substanz bestehen, an deren Stelle später eine der Hornsubstanz näher verwandte Substanz trete.

Die Ausmittelung von Samenflecken kann für den Chemiker ein Interesse gewinnen und es mag hier noch bemerkt werden, dass man sich in diesem Falle hauptsächlich an die mikroskopische Untersuchung zu halten hat. Der Flecken wird mit wenig lauwarmem Wasser ausgezogen und dieser Auszug auf Samenfäden untersucht. Nöthigenfalls kann man die Flüssigkeit 24 Stunden in einem spitz zulaufenden Glase (Champagnerglas) stehen lassen und die abgesetzten Massen unters Mikroskop bringen. — Nach Orfila besitzen Samenflecken noch nach langer Zeit beim Aufweichen mit lauwarmem Wasser den eigenthümlichen Samengeruch, und nach diesem Forscher hätte man den herausgeschnittenen Flecken in einer kleinen Retorte mit sehr wenig Wasser schwach zu erwärmen, in welchem Falle die in der Vorlage zuerst sich ansammelnde Flüssigkeit einen nicht zu verkennenden Samengeruch besitze. *Sf.*

Samenmilch nennt man wegen der milchähnlichen Beschaffenheit die aus öligen Samen dargestellte Emulsion (s. d. Art.).

Samoit. Dieses dem Allophan verwandte Mineral [1]) findet sich stalaktitisch in der Lava auf Upolu in der Navigatorgruppe, ist weiss-

[1]) J. D. Dana System of Min. 4. edit. T. II, p. 251.

lich, schalig abgesondert, schwach perlmutterartig glänzend, hat die Härte = 4,0 bis 4,5, das specifische Gewicht = 1,7 bis 1,9 und enthält, nach B. Silliman jr., 31,25 Kieselsäure, 37,21 Thonerde, 30,45 Wasser, 4,06 Talkerde, 0,01 kohlensauren Kalk, 0,06 Natron; zufolge einer anderen Analyse aber 35,19 Kieselsäure, 31,95 Thonerde, 30,80 Wasser, weshalb die Formel noch zweifelhaft ist. *K.*

Sampang ist der Name eines aus Indien kommenden Harzes oder Gummis, über dessen Abstammung und Verhalten man bislang nichts Näheres weiss. *Wp.*

Samphanholz s. Sapanholz.

Sand. Mit dem Namen Sand bezeichnet man gewöhnlich den lose körnig vorkommenden Quarz, dessen Körner höchstens die Grösse einer Erbse erreichen. Da jedoch Gebirgsarten in Folge chemischer und mechanischer Einwirkungen häufig zerkleinert, die davon herrührenden Gesteinsbrocken oder Bröckchen oft durch Wasser abgerundet werden, überhaupt dieselben als lose Körner von verschiedener Grösse bezüglich ihres Vorkommens Aehnlichkeit untereinander und mit dem Quarzsande haben, der auch oft mit anderen losen Mineralkörnern gemengt vorkommt, so gebraucht man den Namen Sand im Allgemeinen um den sogenannten Verwitterungsschutt verschiedener Gebirgsarten damit zu bezeichnen, wenn die Bröckchen nur hinreichend klein sind, staubartig bis zur Grösse der Erbsen hinauf, während bei zunehmender Grösse die Ausdrücke Grus, Gerölle, Geschiebe u. a. gebraucht werden. Diesen Sanden mit verschiedenen mineralogischen Gemengtheilen schliesst sich der vulcanische Sand an, welcher durch vulkanische Eruptionen klein zertheilte Gesteinsarten darstellt. Hiernach sind also die Sande sehr verschiedene, je nachdem die zertrümmerten Gebirgsarten beschaffen waren, und man hat wesentlich bei dem Gebrauche des Namens auf die geringe Grösse des Kornes und auf das Vorkommen der Körner als loser zu achten. Wenn es von Interesse erscheint, den Sand näher kennen zu lernen, so ist es am zweckmässigsten, durch Schlämmen die miteinander gemengten Mineralarten nach dem specifischen Gewichte zu sondern, mit dem Magnetstabe magnetische Theile auszuscheiden und mit der Loupe die Körner zu untersuchen, um zu ersehen, wie verschiedenartig die Gemengtheile sind. So wie der Quarzsand für sich rein oder doch vorherrschend in Sanden vorkommt, können auch andere Minerale Sande bilden, so dass man dann Quarzsand, Dolomitsand, Magneteisenerzsand, Titaneisenerzsand u. a. zu unterscheiden hat. *K.*

Sandarach, Sandarak, syn. mit Arsensulfür.

Sandarach, Sandarak-gummi oder -harz kommt von einer in der Berberei einheimischen Conifere, *Callitris quadrivalvis* Vent., (*Thuja articulata* Desf.). Es fliesst entweder von selbst aus oder nach Einschnitten, welche man in die Rinde des Baumes macht. Es bildet kleine, tropfenförmige, längliche Stücke, wovon oft mehrere aneinander haften, ist hellgelb, durchsichtig, aussen meist weisslich bestäubt, auf dem Bruche glasglänzend, lässt sich zwischen den Zähnen zerreiben, ohne weich zu werden, schmilzt leicht, entwickelt beim Erhitzen einen angenehmen balsamischen Geruch, und löst sich leicht in Alkohol.

Specif. Gewicht = 1,05 bis 1,09. Nach Unverdorben[1]) besteht das Sandarak aus drei Harzen, Alpha-, Beta- und Gammaharz, die sich folgendermaassen trennen lassen. Das Sandarak wird in absolutem Alkohol gelöst und diese Lösung mit Aetzkali versetzt; dadurch bildet sich ein klebriger Niederschlag, bestehend aus einer Verbindung des Gammaharzes mit Kali, wovon sich in der Kälte noch mehr ausscheidet. Die von diesem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Salzsäure gemischt, wodurch die beiden anderen Harze niedergeschlagen werden. Nach dem Waschen und Trocknen trennt man sie durch kochenden 67procentigen Weingeist, welcher das Alphaharz auflöst und das Betaharz zurücklässt.

Das Alphaharz wird aus seiner Lösung in Alkohol durch Wasser gefällt. Der Niederschlag ist weich und enthält noch Alkohol, wird aber durch Auskochen mit Wasser und Trocknen hart. Er wird von Steinöl nur theilweise gelöst, dagegen löst er sich leicht und vollständig in Kali und Ammoniak. Die Kaliverbindung wird durch Ueberschuss an Kali oder durch Salze mit alkalischer Basis gefällt. Der Niederschlag ist nach dem Trocknen braun und spröde, unlöslich in Aether, löslich in Alkohol und Wasser. Das Ammoniakresinat wird durch Kochen oder Zusatz von Ammoniak unter Abscheidung des Harzes zersetzt. Durch Doppelzersetzung erhält man Verbindungen des Alphaharzes mit Erden und Metalloxyden, welche in Alkohol und Aether unlöslich sind. Ein Kupferoxydresinat scheidet sich auch ab, wenn die alkoholische Lösung des Alphaharzes mit essigsaurem Kupferoxyd versetzt wird.

Das Betaharz bleibt beim Ausziehen des Alphaharzes als weiche, alkoholhaltige Masse zurück. Man entfernt den Alkohol durch Kochen mit Wasser und Trocknen. Darnach bildet es eine bei gewöhnlicher Temperatur harte, spröde Masse, die bei 100° C. ölartig fliesst, in Steinöl und Terpentinöl unlöslich, in Kümmelöl, Aether und wasserfreiem Alkohol hingegen löslich ist. Die Lösung des Betaharzes in Kali wird durch einen Ueberschuss der letzteren oder durch Salze mit alkalischer Basis ebenso gefällt, wie die des Alphaharzes. Der Niederschlag löst sich leicht in kochendem Wasser und in Alkohol, aber nicht in Aether. Säuren scheiden das Harz in gallertartiger Form daraus ab. Die Ammoniakverbindung des Harzes wird durch Kochen sogleich nicht zersetzt. Die Resinate der Erden und Metalloxyde sind pulverig, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich.

Das Gammaharz wird durch heisse Fällung des in 67procentigem Alkohol aufgelösten Kaliresinats mit Salzsäure erhalten. Es scheidet sich als wasserhaltiges Pulver ab. Das Wasser lässt sich in gelinder Wärme austreiben, ohne dass das Harz dabei schmilzt, dies geschieht erst in etwas höherer Temperatur. Es wird nur von 90procentigem oder stärkerem Alkohol und von Aether gelöst, in Terpentinöl, Stein- und Kümmelöl ist es unlöslich. Das wasserhaltige Gammaharz ist in Kali leicht, das trockene schwer löslich. Die Lösung wird durch überschüssiges Kali oder Alkalisalze gallertartig gefällt. Der Niederschlag ist nach dem Trocknen gelblich, harzartig, verliert bei 280° C. sein Wasser, ohne sich zu zersetzen, und löst sich in Alkohol nur, nachdem es durch Berührung mit kaltem Wasser wieder wasserhaltig geworden

[1]) Schweigg. Journ. Bd. LX, S. 82.

ist. Mit Ammoniak verbindet sich das pulverige, wasserhaltige Gammaharz, ohne davon gelöst zu werden. Diese Verbindung ist in kochendem wasserfreien Alkohol löslich, scheidet sich aber beim Erkalten fast ganz wieder ab. Durch Kochen mit Wasser wird das Ammoniak nicht ausgetrieben. Die Verbindungen mit Erden und Metalloxyden sind in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich.

Das Sanderak wird zu Pflastern, Salben, Firnissen und Räucherpulver gebraucht. Das Pulver desselben verhindert das Auslaufen der Dinte auf radirtem oder schlecht geleimtem Papier (Radirpulver).

Wp.

Sandaracin nannte Giese[1]) den in kaltem, gewöhnlichem Alkohol unlöslichen, in Aether und Terpentinöl löslichen Antheil des Sanderakharzes, der aber nur ein Gemisch vom Beta- und Gammaharze des Sandaraks sein kann (vergl. den vorhergehenden Artikel). *Wp.*

Sandarakgummi s. Sandarak.

Sandbad s. Bäder Bd. II, Abth. 1, S. 610.

Sandcapelle s. Bäder u. Capelle.

Sanddorn, *Hippophaë rhamnoides*, eine strauchartige Pflanze, deren rothe Beeren, nach Erdmann, so viel Aepfelsäure enthalten, dass sie vortheilhaft zur Darstellung dieser Säure verwendet werden.

Sandelholz, Santelholz, rothes, kommt von *Pterocarpus santalinus* A., Familie der *Papilionaceae*, einem in den Ländern des tropischen Asiens einheimischen Baume. Der Handel liefert es theils in grossen, schön rothen, schweren Stücken (Caliatur-Holz) theils als lockeres, staubendes Pulver von rother Farbe. Beim Erwärmen oder Reiben entwickelt es einen schwachen, angenehmen Geruch, der Geschmack ist etwas herbe.

Das Sandelholz enthält einen rothen, harzartigen Farbstoff[2]), das sogenannte Santalin, welches mehrfach Gegenstand der Untersuchung gewesen. Nach Pellétier erhält man das Santalin, indem man das Sandelholz mit Aether auszieht und die zuweilen gelb gefärbte Lösung unter Zutritt der Luft verdunsten lässt. Es bleibt als ein dunkelrothes in Masse glänzend grünes, geschmackloses Harz zurück, welches in Wasser unlöslich, in Aether, Alkohol Alkalien und Essigsäure löslich ist, bei 100° C. schmilzt und von Zinnsalz purpurroth, durch essigsaures Blei violett gefärbt wird. Die Zusammensetzung dieses Körpers soll $= C_{16} H_8 O_{38}$ sein.

Preisser giebt an, aus dem durch Verdunstung concentrirten ätherischen Auszug des Sandelholzes mit Bleioxydhydrat (basisches Bleinitrat) einen rothen Lack erhalten zu haben, der mit Wasser gewaschen und durch Schwefelwasserstoff zersetzt eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit gab, die im Vacuum verdunstet, ein weissliches, kry-

---

[1]) Scheerer's Journ. 1802 Bd. IX, S. 536.

[2]) Pellétier, Bullet. d. Pharm, T. VI, p. 434; Annal. de chim. et de phys. T. LI, p. 182; Annal d. Chem. u. Pharm. Bd. VI, S. 28. — Voget, ebendaselbst S. 38.—Preisser, Journ. d. Pharm. 1844, T. V. p. 249; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXII, S. 145. — Bolley, Annal. d. Chem u. Pharm. Bd. LXII, S. 150 ff. — L. Meier, Arch. d. Pharm. [2.] Bd. LV, S. 285. ff. u. Bd. LVI, S. 41 ff. — Weyermann u. Häffely, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIV, S. 226 ff.

stallinisches Pulver hinterlässt, das Preisser Santalin nennt. Es soll sich in Wasser, Alkohol und Aether lösen, die Lösungen absorbiren nach seiner Angabe Sauerstoff aus der Luft und färben sich roth, von Alkalien werden sie dunkler. Essigsäure und verdünnte Mineralsäure geben rothe Lösungen. Wird die wässerige Lösung des Santalins gekocht, so scheidet sich beim Erkalten ein rothes, aus mikroskopischen Krystallen bestehendes Pulver aus, welches Preisser Santaleïn nennt und für den reinen rothen Farbstoff ausgiebt.

Bolley hat die Preisser'schen Angaben nicht bestätigt gefunden. Er untersuchte zwei Sorten von Sandelholz, nämlich helle Stücke aus dem Inneren des Stammes und dunkle von der Farbe der gewöhnlichen Handelswaare. Der Farbstoff wurde auf zweierlei Art dargestellt, 1. durch Ausziehen mit Alkohol und nachheriges Fällen mit Wasser, und 2. durch Extraction mit Kali und Präcipitiren mit Salzsäure. Im letzteren Falle wurde der Niederschlag nochmals in Alkohol gelöst und durch Wasser gefällt. Durch Erwärmung bis 100° C. wurden die Niederschläge von Alkohol befreit. Die Analyse derselben gab folgende Resultate.

	Weingeist Extract. d. hellen Sorte		dergl. d. dunklen Sorte.		Mit Alkali ber. Extract	
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	69,22	67,16	65,28	66,18	64,26	64,65
H	5,67	6,02	5,55	5,43	5,27	4,88

Es geht hieraus hervor, dass Kohlenstoff und Wasserstoff mehr und mehr abnehmen und dass eine fortschreitende Oxydation stattgefunden. Constante Bleiverbindungen liessen sich mit der alkoholischen Lösung nicht darstellen, nur schien in den Niederschlägen ein noch höher oxydirter Farbstoff enthalten zu sein. Abgesehen von der Verschiedenheit der Zusammensetzung, zeigten alle diese Körper in ihrem Verhalten fast gar nichts Abweichendes, als etwa nur eine zunehmende Schmelzbarkeit oder vielmehr ein leichteres Weichwerden. Sie bildeten unkrystallinische, harzartige Massen, die sich zu einem rothen Pulver zerreiben liessen und sonst die von Pellétier seinem Santalin zugeschriebenen Eigenschaften zeigten, obschon sie in der Zusammensetzung keineswegs damit stimmten.

Die ausführlichste Untersuchung des Sandelholzes ist die von L. Meier. Er hat daraus sechs verschiedene Stoffe dargestellt und benannt, nämlich Santalsäure und Santaloxyd, Santalid, Santaloid, Santalidid und Santaloidid. Die beiden erstern sind durch Alkohol, die vier letztern durch Wasser ausziehbar.

Zur Darstellung der Santalsäure zieht man gepulvertes Sandelholz mit Aether aus, bei dessen Verdunstung eine geruch- und geschmacklose, aus kleinen, dunkelgefärbten Krystallen bestehende Masse zurückbleibt. Man kann auch mit kaltem Alkohol extrahiren und die Flüssigkeit zur Trockne verdampfen. In beiden Fällen behandelt man den Rückstand wiederholt mit kochendem Wasser, welches sich dadurch gelblich färbt. Das im Wasser ungelöst Gebliebene ist in Aether und in 60- bis 80procentigem Alkohol vollkommen löslich. Die alkoholische Lösung wird mit einer gleichen Lösung von essigsaurem Blei versetzt, wodurch ein dunkelvioletter Niederschlag von santalsaurem Blei entsteht; die darüber stehende Flüssigkeit bleibt gelb gefärbt. Der Bleiniederschlag wird durch Auskochen mit Alkohol fast schwarz, man zersetzt ihn unter Alkohol mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelsäure und erhält so eine blutrothe Lösung von Santalsäure, die zur Trockne verdampft wird.

Die Santalsäure ist schön roth, geruch- und geschmacklos. Sie ist in kaltem und heissem Wasser unlöslich, dagegen löst sie sich in kaltem 80procentigen und heissem 60procentigen Alkohol und schiesst daraus in mikroskopischen Prismen an. Die Lösungen sind blutroth, im verdünnten Zustande gelb, reagiren sauer und werden durch Alkalien dunkelviolett, unter Abscheidung eines eben so gefärbten Niederschlags. Metalloxyde nehmen daraus beim Kochen die Säure auf und färben sich roth. In Aether ist die Santalsäure mit gelber Farbe löslich, die Lösung röthet Lackmus nicht und wird von Wasser nicht getrübt. Beim Verdunsten hinterbleibt eine scheinbar unveränderte Substanz. Concentrirte Schwefelsäure löst die Santalsäure mit dunkelrother Farbe, Wasser scheidet sie unverändert wieder ab. In concentrirter alkoholischer Lösung wird sie von Salpetersäure, selbst beim Kochen, wenig angegriffen, es entwickeln sich keine rothen Dämpfe. Durch Wasser wird aus der sauren Flüssigkeit ein gelblich braunes, geschmack- und geruchloses, in Aether unlösliches, in Alkohol lösliches Pulver abgeschieden. Die überstehende Flüssigkeit mit Barytwasser neutralisirt giebt ausser salpetersaurem Baryt kleine gelb gefärbte, zerfliessliche, geschmacklose Krystalle, die in Wasser und Alkohol löslich, in Aether unlöslich sind. Die Santalsäure schmilzt bei 104^0 C. wie Harz. In höherer Temperatur entzündet sie sich und brennt unter Verbreitung eines angenehmen Geruchs mit heller Flamme. Beim Einäschern bleibt eine aus schwefelsaurem und kohlensaurem Kalk bestehende Asche. Sie neutralisirt die Alkalien vollständig und giebt damit dunkelviolette, in Wasser lösliche Salze. Das Kalisalz, durch Neutralisation einer alkoholischen Lösung mit Aetzkali und Eindampfen dargestellt, ist in Aether unlöslich, aber löslich in kochendem 80procentigen Alkohol. Das Natronsalz scheidet sich schon beim Neutralisiren aus. Das Ammoniaksalz hinterlässt beim Verdunsten seiner Lösung reine Säure. Das Kalk- und Barytsalz werden mit Kalk- und Barytwasser dargestellt, die Salze der schweren Metalloxyde durch Doppelzersetzung.

Wenn man eine alkoholische Lösung von Santalsäure mit etwas Salzsäure versetzt und sie dann durch Wasser fällt, so erhält man die Säure frei von unorganischen Aschenbestandtheilen. Sie hat alsdann, nach Weyermann u. Häffely, die Zusammensetzung $C_{30} H_{14} O_{10}$, was mit Pelletiers Analyse des Sandelroths keineswegs zusammentrifft. Das Bleisalz, aus einer alkoholischen Lösung der Säure mit essigsaurem Blei gefällt, war $= PbO . C_{30} H_{13} O_9 + PbO . HO$. Das Barytsalz, mit Chlorbarium aus einer wässerigen Lösung der Santalsäure in Ammoniak gefällt $= BaO . C_{30} H_{13} O_9$.

Das Santaloxyd bleibt in der Flüssigkeit, wenn die Santalsäure durch essigsaures Blei aus der Lösung des mit Aether oder Alkohol bereiteten und durch Kochen mit Wasser gereinigten Sandelholzextracts gefällt wird. Die Flüssigkeit ist gelb und giebt nach Abscheidung des überflüssigen Bleies mit Schwefelwasserstoff beim Eintrocknen eine glänzende gelbe Masse, die in 80procentigem Alkohol löslich ist. Essigsaures Blei schlägt daraus wieder santalsaures Bleioxyd nieder Man muss die Flüssigkeit mit dem überschüssigen Bleisalze eintrocknen und den violetten Rückstand mit 80procentigem Alkohol auskochen, welcher santalsaures Blei hinterlässt und sich gelb färbt. Die alkoholische Lösung wird durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit, abgedampft, das Zurückgebliebene, um die Essigsäure völlig zu entfernen,

mit Wasser gekocht, in Alkohol gelöst und mit ein wenig Aetzkali versetzt, welches sogleich eine braune Färbung hervorruft. Wird diese Lösung zur Trockne abgedampft und der Rückstand mehrmals mit Wasser ausgekocht, so hinterbleibt das Santaloxyd als braune, amorphe, luftbeständige, geruch- und geschmacklose Masse von etwas klebriger Beschaffenheit. Es schmilzt beim Erhitzen unter Verbreitung eines angenehmen Geruchs, entzündet sich später und brennt mit Ausstossung weisser Dämpfe. Die Asche desselben enthält Gyps und Eisenoxyd. Das Santaloxyd ist selbst in kochendem Aether nur wenig löslich, in Wasser gar nicht, dagegen löst es sich leicht und mit brauner Farbe in absolutem und in 80procentigem Alkohol. Diese Lösungen sind neutral und werden durch Wasser getrübt, von Säuren rothgelb gefärbt. Dampft man die mit einer Säure, z. B. mit Weinstein- oder Oxalsäure versetzte Lösung ab, so erhält man einen rothgelben Rückstand, welcher, nachdem daraus die freie Säure durch Auskochen mit Wasser entfernt worden, noch immer etwas davon in Verbindung zurückhält. Salpetersäure giebt auf diese Weise kleine, körnige Krystalle, die übrigen Säuren geben amorphe Verbindungen, welche sämmtlich in Aether, in 60procentigem und absolutem Alkohol löslich sind und neutral reagiren. In Aetzkali und kohlensaurem Kali, so wie auch in Aetzammoniak ist das Santaloxyd mit brauner Farbe löslich. Das erstere scheint beim Abdampfen eine theilweise Zersetzung hervorzubringen, indem sich ein braunes Pulver abscheidet, von dem noch mehr zugleich mit unveränderter Substanz gefällt wird, wenn man die Lösung mit einer Säure versetzt.

Weyermann und Häffely erhielten das Santaloxyd nach Meier's Angabe nicht. Durch Abdampfen der vom santalsauren Bleioxyd abfiltrirten und mit Schwefelwasserstoff von Blei befreiten Flüssigkeit bekamen sie einen gefärbten, harzartigen Körper, der sich mit Thierkohle nicht entfärben liess. Aus der alkoholischen Lösung desselben liess sich durch allmäligen Zusatz von essigsaurem Blei ein Farbstoff vorabfällen. Das so entfärbte Harz gab beim Abdampfen seiner Lösung in absolutem Alkohol seideglänzende, farblose Krystalle, welche sich in der Hitze wie ein Harz verhielten und ohne Rückstand verbrennen liessen. Unter heissem Wasser schmolzen sie zusammen.

Das Santalid nebst den übrigen von Meier namhaft gemachten Körpern, befindet sich in dem wässerigen Decocte des Sandelholzes. Man erhält es durch Fällen des Decocts mit essigsaurem Blei. Der Niederschlag wird mit kaltem Wasser gewaschen, in Alkohol vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die alkoholische Lösung hinterlässt beim Abdampfen eine rothbraune, amorphe Masse, aus der Aether etwas Harz und Gallussäure auszieht. Das Zurückbleibende wird mit heissem Wasser von etwas Santaloid und Santalidid befreit und ist dann reines Santalid.

Das Santalid stellt eine dunkelrothe, geschmack- und geruchlose Masse dar, die beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, sich aufbläht und zuletzt eine aus Eisenoxyd und kohlensaurem Kalk bestehende Asche liefert. Mit Aether, absolutem und 80procentigem Alkohol giebt das Santalid rothe, neutrale Lösungen. Die alkoholische wird von essigsaurem Blei chocoladebraun gefällt und völlig entfärbt. Essigsaures Kupfer, salpetersaures Silber und Eisenchlorid färben sie braun ohne Niederschlag. Zinnchlorür veranlasst keine Färbung, so wenig wie

Kalk- oder Barytwasser. Kohlensaures Kali bewirkt beim Kochen eine braune Färbung, ätzendes Kali und Ammoniak thun dasselbe schon bei gewöhnlicher Temperatur. Säuren sind ohne Wirkung.

Das Santaloid wird aus dem wässerigen Sandeldecocte gewonnen, indem man dasselbe mit kohlensaurem Blei digerirt. Dieses färbt sich dabei hellbraun, die überstehende Flüssigkeit gelb. Letztere wird zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit 80procentigem Alkohol behandelt, welcher einen braunen, gummiartigen Körper zurücklässt. Beim Abdampfen der alkoholischen Lösung scheidet sich eine Masse von gelben, mikroskopischen Prismen aus, die in absolutem Alkohol nicht völlig wieder löslich sind, sondern ein wenig von einem braunen Körper hinterlassen. Aus dem absoluten Alkohol wird durch Verdunsten ein Gemenge von Santaloid und Santaloidid gewonnen, aus dem man ersteres mit Wasser auszieht. Zu weiterer Reinigung von Santaloidid löst man das Santaloid wiederholt in Wasser und dampft ab, so lange bis die Lösung ohne Rückstand stattfindet und mit essigsaurem Blei keine braune Färbung mehr eintritt. In diesem Zustande bildet das Santaloid nach dem Eintrocknen eine amorphe, schön gelbe, geruchlose, etwas herb schmeckende Masse. In der Hitze verkohlt es, ohne zu schmelzen und hinterlässt eine kalkhaltige Asche. Es ist unlöslich in Aether, aber von kaltem absoluten und 80procentigem Alkohol, so wie von Wasser wird es leicht aufgelöst und bildet dabei einen braunen Absatz. Die Lösungen sind neutral, in auffallendem und durchfallendem Lichte gelb; enthalten sie aber zugleich etwas essigsaures Blei oder Kalk, so erscheinen sie, von oben gesehen, blau. Sie werden von ätzenden und kohlensauren Alkalien braun gefärbt, durch essigsaures Blei, Platin- und Eisenchlorid nicht gefällt.

Die Darstellung des Santaloidids ergiebt sich aus der des vorhergehenden Körpers. Es bleibt bei der Behandlung mit kaltem Wasser ungelöst. Zur Reinigung kocht man es mehrmals mit Wasser aus. Alsdann bleibt eine dunkelbraune, harzähnliche, etwas klebrige Masse, die weder Geruch noch Geschmack hat, in Wasser und Aether unlöslich, in absolutem Alkohol schwer, in kochendem 80procentigen leicht löslich ist. Die Lösungen sind braungelb, neutral und geben einen braunen Absatz. Sie werden von Alkalien roth gefärbt, Säuren stellen das ursprüngliche Braun wieder her ohne Fällung. Essigsaures Blei, in Alkohol gelöst, giebt einen braunen Niederschlag.

Zur Gewinnung des Santalidids verfährt man wie oben beim Santalid angegeben. Man erhält dabei eine Lösung von Santalidid mit Santaloid, die man hier aber nicht mit heissem, sondern mit kaltem Wasser bereitet. Diese, mit essigsaurem Blei gefällt, giebt einen Niederschlag von Santalidid-Bleioxyd, der mit Schwefelwasserstoff unter Wasser zersetzt wird. Beim Verdunsten des Wassers bleibt das Santalidid als braune, unkrystallinische Masse zurück, die in Aether, absolutem und 80procentigem Alkohol unlöslich, in kochendem 60procentigen schwer, in kaltem und heissem Wasser leicht löslich ist. Die Lösungen sind braun, neutral, werden von essigsaurem Blei und Eisenchlorid braun gefällt, von Alkalien braun, von Säuren gelb gefärbt. *Wp.*

Sandelroth s. Santalin u. Santalsäure.

Sanderz. So soll zuweilen der im Sandstein eingesprengte Bleiglanz bezeichnet werden.

Sandkalk, Sandstein, wo das kalkige Bindemittel vorherrscht, wie in dem sogenannten Grobkalke, so dass der Sandkalk als ein mit Quarzsand und anderen sandigen Theilen gemengter Kalkstein erscheint, der fest bis zerreiblich vorkommt und so wieder in Sand übergeht. *K.*

Sandkohle. Die pulverförmige oder sandige Coaks liefernde Steinkohle (s. d.).

Sandsteine nennt man aus Sandkörnern mechanisch zusammengebackene Gesteine, in denen gewöhnlich die Körner aus Quarz oder vorherrschend aus Quarz bestehen. Nach dem relativen Alter, nach den sonstigen Beimengungen und nach der Art des Bindemittels, desjenigen Minerals, welches als ein Cement die an sich losen Sandkörner zu ganzen Gesteinsmassen verkittet, werden mannigfache Sandsteine unterschieden. Zahlreiche Untersuchungen der Bindemittel haben gezeigt, dass dieselben sehr verschiedene sind, kalkige, mergelige, thonige, kieselige, talkige u. s. w., und von ihnen hängt besonders die Benutzung der Sandsteine ab. *K.*

Sanguinaria s. Sanguinarin.

Sanguinarin ist ein von Dana[1]) in der Wurzel von *Sanguinaria canadensis*, Fam. der *Papaveraceen*, entdecktes Alkaloïd, nach Shiel[2]) identisch mit dem in der Wurzel des Schöllkrautes (*Chelidonium majus* Fam. der *Papaveraceen*) vorkommenden Chelerythrin oder Pyrrhopin (vergl. d. Art.). Formel: $C_{38}H_{16}NO_8$ (Shiel).

Man erhält das Sanguinarin auf folgende Art. Die Wurzel von *Sanguinaria can.* (oder *Chelidonium majus*) wird mit Wasser ausgezogen, das durch Schwefelsäure angesäuert ist. Die Flüssigkeit wird mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag mit Wasser gewaschen, in Aether gelöst, mit Thierkohle entfärbt und als schwefelsaures Salz durch Schwefelsäure gefällt, die mit Aether verdünnt worden. Aus der Lösung des Salzes in Wasser wird die Basis durch Ammoniak niedergeschlagen.

Nach einer andern Methode[3]) erschöpft man die trockene, gepulverte Wurzel mit Aether und leitet Salzsäuregas in die ätherische Flüssigkeit, wodurch unreines, salzsaures Sanguinarin als schön rother Niederschlag ausgeschieden wird. Diesen löst man in Wasser, fällt daraus das Alkaloïd mit Ammoniak und wiederholt die Behandlung mit Aether, Salzsäure und Ammoniak.

Das Sanguinarin ist ein gelbes, geschmackloses, Niesen erregendes Pulver, das sich durch Säuren sofort roth färbt, unlöslich in Wasser, löslich in Aether und Alkohol. Die Lösungen schmecken bitter und reagiren deutlich alkalisch. Beim Erhitzen schmilzt es wie Oel und verbrennt darnach. Mit Säuren giebt es rothe, bitter schmeckende, in Wasser leicht lösliche Salze, die durch Platinchlorid und Gallusaufguss dunkler und heller gelb gefärbt werden. Von concentrirter Salpetersäure wird das Sanguinarin zersetzt.

---

[1]) Silliman and Dana American. Journ. of Pharm. April, 1835. — [2]) Ebendas. [2.] Vol. XX, p. 220 ff. u. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIII, S. 233. — [3]) Shiel, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIII, S. 233 ff.

Nach Riegel[1]) enthält die Sanguinaria noch ein zweites Alkaloïd. Die Wurzel wird mit sehr verdünntem Essig ausgezogen, das Sanguinarin durch Ammoniak gefällt, die alkalische Flüssigkeit mit Essig neutralisirt und nun Gallusaufguss zugesetzt. Den dadurch entstehenden Niederschlag wäscht man und digerirt ihn mit alkoholischer Kalilösung, leitet Kohlensäure hinein und destillirt den Alkohol ab. Der Rückstand wird mit Wasser ausgezogen, dieses verdunstet und das Zurückbleibende mit Aether behandelt. Nach Verflüchtigung desselben bleibt eine weisse, krystallinische Masse, die in Alkohol gelöst, mit Kohle entfärbt, in kleinen farblosen Tafeln krystallisirt. Diese sind in Wasser schwer löslich, geruch- und geschmacklos und geben mit Säuren farblose, krystallinische, bitter schmeckende, in Wasser lösliche Salze. *Wp.*

Sanguisorba praecox, Sperberkraut, Wiesenkopf, eine zu den Rosaceen gehörende, früher als blutstillendes Mittel angewendete Pflanze. 100 Thle. der frischen Pflanze enthalten, nach Sprengel[2]), 71,0 Wasser, 10,3 in Wasser, 9,2 in verdünnter Kalilauge lösliche Theile, 8,9 Holzfaser und 1,9 Asche, kohlensäurefreie; diese enthalten in 100 Thln., nach Abrechnung der Kohlensäure: 13,7 Kali, 7,7 Natron, 27,0 Kalk, 3,9 Magnesia, 0,9 Thonerde und Eisenoxyd; 33,9 Kieselsäure, 4,1 Schwefelsäure, 7,6 Phosphorsäure und 1,2 Chlor. *Fe.*

Sanidin, glasiger Feldspath. Das wegen seiner meist tafelförmigen Krystalle Sanidin genannte Mineral, welches vorzüglich als Hauptgemengtheil der trachytischen Gebirgsarten vorkommt und häufig darin vollkommen ausgebildete (oft Zwillings-) Krystalle bildet, ist nur eine Varietät des Orthoklas oder Kalifeldspath, mit welchem es in allen wesentlichen Eigenschaften übereinstimmt. Die Krystallgestalten, Spaltbarkeit, Härte, specifisches Gewicht und die Zusammensetzung bedingen keinen Unterschied, nur ist in Folge der besonderen Entstehungsweise das Aussehen etwas verschieden, indem die durchsichtigen bis durchscheinenden Krystalle von zahlreichen unregelmässigen Rissen und Sprüngen durchzogen sind, was bei anderen Varietäten des Orthoklas weniger vorkommt oder nicht so auffällt. Die Anwesenheit von Natron neben Kali wurde besonders als unterscheidendes Merkmal angesehen, jedoch haben auch andere Varietäten des Orthoklas oft Natrongehalt nachweisen lassen, so dass dieser Unterschied nicht als specifischer gelten kann. *K.*

Sanidophyr wird Trachytporphyr wegen der in ihm ausgeschiedenen Sanidinkrystalle genannt.

Santalein s. S. 229.

Santalid, Santalidid s. Sandelholz S. 231 u. 232.

Santalin ist früher der rothe durch Weingeist ausziehbare Farbstoff des Sandelholzes genannt, der nach Pellétier 75,0 Kohlenstoff und 6,3 Wasserstoff enthält; das Santalin ist unreine Santalsäure (s.

---

[1]) Jahrb. f. prakt. Pharm. Bd. XI, S. 100 ff. — [2]) Journ. für techn. Chem. Bd. IV, S. 15.

unter Sandelholz) und kommt mit diesem in seinen Eigenschaften überein.

Santaloid, Santaloidid, Santaloxyd, Santalsäure: s. unter Sandelholz.

Santonin, Cinin, Santonsäure ist der Name eines eigenthümlichen, den Harz- oder Fettsäuren sich anschliessenden Körpers, welcher (1830) von Kahler und bald darauf von Alms in dem sogenannten Wurmsamen, *Semen cinae* s. *santonici*, d. h. in den Blüthenköpfchen von *Artemisia Vahliana* Kost., *A. contra* Vahl, und *A. Santonicum* L. entdeckt wurde. Einfachster Ausdruck für die Zusammensetzung ist: C_5H_3O, wahrscheinliche Formel = $C_{30}H_{18}O_6$ (Trommsdorff und Heldt [1]).

Nach Trommsdorff [2]) bereitet man das Santonin auf folgende Art: eine Mischung von 4 Thln. gröblich zerkleinertem levantischen Wurmsamen mit 1½ Thln. trockenem Aetzkali wird dreimal, jedesmal mit 16 bis 20 Thln. Alkohol von 0,93 bis 0,94 specif. Gewicht in Digestionswärme ausgezogen und von den vereinigten gelb gefärbten Auszügen der Weingeist bis auf 12 bis 16 Thle. abdestillirt. Der Rückstand wird nach dem Erkalten filtrirt, zur Hälfte abgedampft, mit Essigsäure übersättigt und einige Minuten damit gekocht. Beim Abkühlen scheidet sich das Santonin in fedrigen Krystallen ab, die durch ein braunes Harz verunreinigt sind. Die überstehende Flüssigkeit wird abgegossen, zur Syrupsdicke abgedampft und mit kaltem Wasser vermischt, welches einen flockigen, mit Santoninkrystallen gemengten Niederschlag erzeugt. Diesen wie das übrige Santonin reibt man mit sehr wenig kaltem Alkohol an, um das Harz aufzulösen, filtrirt und wäscht so lange mit kaltem Alkohol, bis er fast farblos abfliesst. Durch Auflösen des Santonins in 8 bis 10 Thln. siedendem Alkohol, Digeriren mit Thierkohle, Filtriren und langsames Abkühlen wird es vollends gereinigt.

Nach Calloud [3]) stellt man das Santonin folgendermaassen dar: 10 Kilogr. levantischer Wurmsamen, 80 Litres Wasser und 600 Grm. Aetzkalk in Form von Kalkmilch werden mit einander gekocht, bis die Flüssigkeit klar geworden ist, dann seiht man sie durch grobes Leinen, wäscht den Rückstand aus und wiederholt mit demselben das Auskochen u. s. w. 1- bis 2mal. Aus den abgeseihten Flüssigkeiten setzt sich nach einiger Zeit ein Sediment ab, welches den überschüssigen Kalk und die färbende Substanz des Wurmsamens, zugleich aber auch Santonin enthält. Die davon abgegossene Flüssigkeit wird mit Salzsäure versetzt. Nach einigen Tagen scheidet sich daraus das Santonin in Gestalt einer braunen, schmierigen, etwas zähen Masse ab, welche man sammelt, wäscht, zwischen Leinen presst und zuletzt in 50 Grm. Aetzammoniakflüssigkeit vertheilt. Der färbende, harzartige Körper löst sich leicht darin auf, das Santonin bleibt zurück. Man wäscht es,

---

[1]) Brandes Archiv Bd. XXXIV, S. 318. Bd. XXXV, S. 216 u. 219; Bd. XXXIX, S. 190. — [2]) Annal. d. Pharm. Bd. XI, H. 2. August, 1834, S. 190 ff. — [3]) Journ. de chim. et de pharm. [3.] T. XV, p. 106 ff.

löst es in kochendem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle, filtrirt heiss und lässt erkalten. Die sich ausscheidenden Krystalle sind völlig rein.

Das oben erwähnte Kalksediment wird auch noch auf Santonin benutzt. Man vertheilt dasselbe in dem sauren vom Santonin abgegossenen Wasser, setzt nöthigenfalls noch etwas Salzsäure zu, bis diese vorwaltet und reinigt den nach einigen Tagen entstandenen Harzniederchlag mit Ammoniak, Alkohol und Thierkohle wie oben. Zur Ersparung von Alkohol kann man ihn nach Einwirkung des Ammoniaks auch nochmals in Kalk auflösen und aus der durch Abdampfen concentrirten Lösung mit Salzsäure fällen. Die letzte Reinigung geschieht dann mit Alkohol.

Die alkoholischen Flüssigkeiten, aus denen das Santonin auskrystallisirt ist, werden destillirt, um den Alkohol wieder zu gewinnen. Dabei setzt sich noch unreines Santonin ab, welches bei späteren Operationen wieder mit benutzt wird.

Bertram schlägt vor, das Auskochen des Wurmsamens im Destillationsapparat vorzunehmen, um nebenbei das ätherische Oel desselben zu gewinnen.

Das Santonin krystallisirt aus seinen Lösungen in Alkohol in luftbeständigen, perlmutterglänzenden Prismen des ein- und einaxigen Systems, denen man unter dem Mikroskope stets einige kleine rhombische Säulen oder Tafeln beigemengt sieht. Es ist farb- und geruchlos, schmeckt bei längerem Kauen schwach bitter, die alkoholische Lösung ist stark bitter. Specif. Gewicht bei 21° C. = 1,247. Im directen Sonnenlichte, im blauen und violetten Strahle wird es schwefelgelb bis goldgelb, im gelben, grünen und rothen Strahle bleibt es unverändert, im zerstreuten Tageslichte tritt die Färbung langsamer ein. Diese Veränderung findet statt an der Luft und im Vacuum, unter Wasser, Alkohol, Aether, flüchtigen und fetten Oelen, Alkalien und Säuren. Dabei zerspringen zugleich die Krystalle. Gut getrocknetes Santonin schmilzt ohne Gewichtsverlust zwischen 179° bis 180° C. zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten wieder erstarrt. Schnell abgekühlt, bildet es zuweilen eine zähe, gummiartige Masse, die aber durch Alkohol oder Aetherdampf, oder durch Benetzen mit diesen Flüssigkeiten alsbald wieder krystallinisch wird; Erwärmung auf 40° bis 50° C. bewirkt dasselbe. In einem flachen Gefässe vorsichtig einige Grade über den Schmelzpunkt erhitzt, verflüchtigt sich das Santonin in weissen, zum Husten reizenden Dämpfen, welche ein krystallinisches Sublimat geben. Bei stärkerer Hitze zersetzt es sich und bildet gelbe Dämpfe, die sich zu einer gelben Masse verdichten, welche sich mit Alkalien intensiv carminroth färbt. Zuletzt entzündet es sich und verbrennt mit gelber, stark russender Flamme. Es löst sich in 4000 bis 5000 Thln kaltem, in 250 Thln. kochendem Wasser, in 43 Thln. Alkohol von 0,848 specif. Gewicht bei 18° C., in 12 Thln. bei 50°, in 2,7 Thln. bei 75°; in 280 Thln. Weingeist von 0,928 specif. Gewicht bei 18°, in 10 Thln. bei 84° C.; in 75 Thln. kaltem und 42 Thln. kochendem Aether, in ätherischen und fetten Oelen; warmes Baumöl nimmt sehr viel davon auf. Die Lösungen zeigen keine Reaction auf Pflanzenfarben (nach Ettling reagirt die alkoholische Lösung sauer); die alkoholische Lösung lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach links ab. Das durch Licht gelb gewordene Santonin giebt gelbe Lösungen, die alkoholische wird indess bald farblos und giebt beim Erkalten

oder Abdampfen farblose, dem unveränderten Santonin ganz ähnliche Krystalle, die sich jedoch gegen Alkalien anders verhalten. Das weisse Santonin giebt mit alkoholischer Kalilösung eine carminrothe Flüssigkeit, die allmälig farblos wird, das gelbe aber eine gelbe, selbst nachdem es durch Umkrystallisiren aus Alkohol wieder farblos geworden ist. Nur durch Auflösen in Kali und Abscheiden mit Salzsäure kann man das Santonin wieder mit den Eigenschaften des ursprünglichen Körpers herstellen.

Chlor wirkt auf in Wasser vertheiltes Santonin nur unregelmässig ein. Aus der heissen alkoholischen Lösung erhält man nach Behandlung mit Chlor und Verdunsten des Alkohols eine gelbrothe, harzähnliche Substanz. Aus schmelzendem Santonin entwickelt Chlor Salzsäure und erzeugt ein braunes Harz. Ein krystallinisches, chlorhaltiges Product wird erhalten, wenn man Santonin in Salzsäure und Alkohol löst und in kleinen Portionen chlorsaures Kali zusetzt. An der Oberfläche scheidet sich eine weisse amorphe Masse aus, die nach dem Waschen in absolutem Alkohol gelöst, beim freiwilligen Verdunsten desselben krystallisirt. Die Zusammensetzung dieses Körpers ist $= C_{30} H_{16} Cl_2 O$, demnach sind 2 Aeq. Wasserstoff durch Chlor ersetzt. Er ist geschmacklos und knirscht zwischen den Zähnen, giebt mit Alkohol eine stark bittere Lösung, löst sich auch in Aether, nicht aber in Wasser. In höherer Temperatur liefert er ein gelbliches, beim Erkalten erstarrendes Oel. Ammoniak hat keine Wirkung darauf. Durch Digestion mit Aetzkali und Alkohol erhält man eine orangerothe Lösung, die beim Abdampfen Tropfen einer indigblauen Kaliverbindung ausscheidet. Scheidet man das Kali durch verdünnte Schwefelsäure ab und entfernt den Ueberschuss der letztern durch kohlensauren Baryt, so erhält man nach dem Abdampfen zur Trockne und Ausziehen mit absolutem Alkohol eine rothe Flüssigkeit, die beim Verdunsten ein rothes Harz hinterlässt. Die Krystalle erleiden mit der Zeit eine Zersetzung, indem sie sich an der Oberfläche unter Entwickelung von Salzsäure mit einem braunen Harze bedecken, welches sich durch Weingeist von der darunterliegenden unveränderten Substanz trennen lässt.

Brom, tropfenweise zu einer sehr verdünnten Santoninlösung hinzugesetzt, erzeugt einen der obigen Chlorverbindung sehr ähnlichen Körper, der sich beim freiwilligen Verdunsten ausscheidet und im Sonnenlichte gelb, im feuchten Zustande selbst im Dunkeln purpurroth färbt. Uebergiesst man Santonin mit Brom, so tritt unter Bromwasserstoffentwickelung sogleich Zersetzung ein. In Wasser oder Weingeist gelöstes Santonin wird durch Brom in ein braunes Harz verwandelt, das in Alkohol und Aether löslich ist.

Jod wirkt auf Santonin in alkoholischer Lösung nicht ein, beim Schmelzen zersetzt es dasselbe.

Phosphor entzündet sich auf schmelzendem Santonin und erzeugt ein braunes Harz. Schwefel lässt sich nicht damit zusammenschmelzen.

Von concentrirter Essigsäure und Salzsäure wird das Santonin ohne Veränderung gelöst. Aus der salzsauren Lösung scheiden sich nach längerem Erwärmen ölige Tropfen aus, die beim Erkalten fest werden. Verdünnte Schwefelsäure löst es ohne Zersetzung in der Wärme auf, beim Erkalten scheidet es sich theilweise wieder ab. Nach längerer Einwirkung in der Wärme bildet sich ein dem durch Salzsäure erzeugten ähnlicher Körper. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rother Farbe

und zersetzt es. Salpetersäure, selbst rauchende, löst das Santonin in der Wärme und scheidet es beim Erkalten zum Theil unzersetzt wieder ab. Beim Digeriren bildet sich eine klebrige, bittere Substanz, und endlich scheint sich Bernsteinsäure zu bilden. Chromsäure oder ein Gemisch von doppelt-chromsaurem Kali und Schwefelsäure zersetzen das Santonin. Ueber geschmolzener Phosphorsäure erhitzt, giebt es eine gelbrothe Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer Harzmasse erstarrt. Galläpfelaufguss erzeugt in kochend heissen, wässerigen Santoninlösungen beim Erkalten einen gelben, flockigen, in Alkohol löslichen Niederschlag.

Bleisuperoxyd mit Santonin gemischt und bis zum Schmelzen desselben erhitzt, bewirkt Entzündung der Masse. Kühlt man sogleich ab, so entwickelt sich ein stechender, gelber Dampf, der sich an den Wänden des Gefässes zu netzartigen Figuren eines in Weingeist mit rother Farbe löslichen Körpers condensirt. Uebermangansäure oder ein Gemisch von übermangansaurem Kali und Salpetersäure wirken selbst auf eine weingeistige Lösung des Santonins nicht ein [1]).

Gegen Alkalien verhält sich das Santonin wie eine Säure, es verbindet sich damit. Seine Verbindungen mit den Alkalien und Erdalkalien geben alle bei der trockenen Destillation als Hauptproduct eine ölige Materie, die beim Erkalten fest wird und sich in alkoholischer Kalilösung mit carminrother Farbe auflöst.

Santonin-Ammoniak scheint nicht zu existiren.

Santonin-Baryt $= BaO . C_{30} H_{18} O_6 + 2 HO$ (bei 100° C.), wird wie das Kalksalz dargestellt, und bildet beim Abdampfen der Lösung eine mehr gallertartige Kruste, die nach dem Trocknen als lockeres weisses Pulver erscheint.

Santonin-Bleioxyd $= PbO . C_{30} H_{18} O_6 + HO$ (?). Eine Bleiverbindung erhält man durch Vermischen einer heissen alkoholischen Santoninlösung mit einer Auflösung von Bleizucker in Wasser und Abdampfen bei 30° bis 40° C. unter Abschluss der atmosphärischen Kohlensäure, in warzenförmigen, krystallinischen Krusten, die zur Entfernung von basisch-essigsaurem Blei mit Wasser gewaschen werden müssen, wobei sie sich theilweise mit auflösen. Man kann auch eine Bleizuckerlösung mit Santonin (Kali oder Natron?) fällen. Der Niederschlag ist weiss.

Santonin-Kali wird ebenso dargestellt wie das Natronsalz. Es krystallisirt nicht, sondern bildet eine gummiartige nicht krystallinische Masse. Wird Santonin in schmelzendes Kali eingetragen, so färbt sich die Masse intensiv roth; unter Entwickelung eines brennbaren Gases bildet sich Ameisensäure, Propionsäure und wahrscheinlich Essigsäure, das Santonin wird dabei in eine harzartige Substanz verwandelt [2]).

Santonin-Kalk $= CaO . C_{30} H_{18} O_6 + HO$ (bei 100° C.), bildet sich durch Digestion einer alkoholischen Santoninlösung mit Kalkhydrat, bis die anfänglich rothe Färbung wieder verschwunden ist. Man filtrirt, dampft bei 30° C. zur Trockne ab und behandelt den Rückstand mit Wasser, welches die reine Verbindung auflöst und etwas kohlensauren Kalk zurücklässt. Die Lösung giebt beim Abdampfen

---

[1]) Trommsdorff, Annal. d. Pharm. Bd. XI, S. 190. — Heldt, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIII, S. 10 ff. — [2]) Banfi, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCI, S. 112.

krystallinische Krusten, welche nach dem Abwaschen und Trocknen seidenglänzend sind und sich an der Luft und im Lichte unverändert erhalten. Man erhält auch Santonin-Kalk durch Fällung von Chlorcalcium mit Santonin-Kali.

Santonin-Natron, $NaO . C_{30}H_{18}O_6 + 8 HO$, bei + 100° C. getrocknet = $NaO . C_{30}H_{18}O_6 + HO$, erhält man durch Digestion einer alkoholischen Santoninlösung mit trockenem kohlensauren Natron. Die anfangs carminroth gefärbte Flüssigkeit wird, nachdem sie wieder farblos geworden, bei 30° C. zur Trockne gebracht und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen, welches doppelt-kohlensaures Natron zurücklässt. Beim Verdunsten der Lösung krystallisirt die Verbindung in feinen verfilzten Nadeln, welche im Lichte unveränderlich sind, stark alkalisch schmecken und reagiren. Mineralsäuren scheiden daraus das Santonin sogleich, Essigsäure scheidet es erst nach einiger Zeit aus. In höherer Temperatur verliert das Santonin-Natron alles Wasser und wird carminroth, nimmt dasselbe aber in feuchter Luft wieder auf und entfärbt sich.

Santonin-Kalk erzeugt ferner in concentrirten Auflösungen von schwefelsaurer Thonerde, schwefelsaurem Zinkoxyd, salpetersaurem Silberoxyd, Quecksilberoxydul- und Oxydsalzen, weisse schwer lösliche Niederschläge, mit Eisenoxydsalzen einen isabellfarbenen, mit Kupferoxydsalzen einen blauen, mit Uranoxydsalzen einen gelben, mit Chromoxydsalzen einen grünen Niederschlag. Alle diese Präcipitate zersetzen sich beim Kochen mit Wasser oder Weingeist in ihre Bestandtheile. Santonin-Magnesia ist in Wasser löslich und bildet sich durch Digestion von gebrannter Talkerde mit alkoholischer Santoninlösung.

Das Santonin wird in der Medicin als wurmtreibendes Mittel angewendet. Nach dem Gebrauche desselben sehen die Patienten zuweilen alle Gegenstände gelb. In grösseren Dosen soll es Delirien bewirken und namentlich bei Erwachsenen leicht giftige Wirkungen hervorbringen. *Wp.*

Santoningelb, das durch Licht veränderte und gelb gewordene Santonin (s. d. Art. S. 236).

Santonsäure nennt Hautz das Santonin, weil es sich mit Basen verbindet und selbst das kohlensaure Natron zersetzt.

Santorin ist ein auf der Insel Santorin vorkommendes trassartiges Mineral, welches ein vortreffliches Kieselcement abgiebt; nach Elsner enthielt es:

Kieselsäure 68,5; Eisenoxyd 5,5; Thonerde 13,3; Manganoxydul 0,7; Kalk 2,3; Kali 3,1; Natron 4,7; Spuren von Kochsalz, schwefelsaures Natron und organische Substanzen.

Saphanholz, von Caesalpinia Sapan, ein Rothholz (s. d. Art. Bd. VI, S. 910).

Saphir s. **Sapphir**.

Sapo chemicus Dippelii, Mixtura topica[1], ist ein veraltetes pharmaceutisches Präparat, welches auf folgende Art dargestellt wurde: Ein Pfund gereinigtes kohlensaures Kali, 1/2 Pfund

[1]) Buchner's Repert. Bd. XLIX, S. 39 ff.

Schwefelantimon und 3 Unzen zerschnittenes Kupferblech werden miteinander gemengt und zusammengeschmolzen. Die dabei sich bildende Schlacke wird mit 9 Unzen Wachholder- oder Terpentinöl zum Brei angerührt, dieser ein paar Finger hoch mit Alkohol übergossen und damit einige Tage digerirt. Die gefärbte spirituöse Flüssigkeit wird decantirt, noch einigemal frischer Alkohol aufgegossen und von den vereinigten Flüssigkeiten ein Theil des Alkohols abdestillirt. Man erhält eine rothbraune, der *Tinctura kalina* oder *Tinct. Antimonii acris* ähnliche Tinctur, die nach Terpentinöl riecht, alkalisch schmeckt und reagirt und mit Säuren nur wenig Kohlensäure entwickelt. Sie ist im Wesentlichen eine Harzseife, welche überschüssiges Alkali und Zersetzungsproducte von Alkohol enthält. Beim Abdampfen derselben bleibt eine braune, glänzende, hier und da weisse, alkalische Salzmasse zurück, die mit Harzgeruch verbrennt, in Wasser löslich ist und mit Säuren unter Brausen einen weissen, in Alkohol und Aether löslichen Harzniederschlag giebt. Antimon oder Kupfer enthält diese Salzmasse nicht, denn wenn sie mit Salzsäure versetzt und dann zur Auflösung des ausgeschiedenen Harzes mit Alkohol gemischt wird, so trübt sich die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff durchaus nicht. Schüttelt man das trockene Salz mit Alkohol, so entstehen zwei Schichten, die obere braune schwach alkalische und mit Säuren nicht brausende enthält Harzseife, die untere besteht aus an der Luft gebildetem kohlensauren Kali, aufgelöst in dem Wasser des Alkohols. Der Vorgang bei Bereitung der Dippel'schen Seife scheint dieser zu sein: Das Kupfer reducirt das Schwefelantimon, es scheidet sich Regulus antimonii ab. Ein Theil des Kupfers, Antimons und Schwefels oxydirt sich aber auf Kosten des kohlensauren Kalis, wobei Kohlenoxydgas, antimonigsaures Kupferoxyd und Kali, schwefelsaures und unterschwefligsaures Kali und Aetzkali entstehen, welches letztere das Terpentinöl verharzt und den Alkohol zum Theil zersetzt. Abgesehen vom Harze ist demnach dies Präparat der *Tinctura kalina* zu vergleichen. *Wp.*

Sapogenin, Zersetzungsproduct des Saponins nach Bolley, s. S. 242.

Sapo medicatus s. Seife, medicinische.

Saponarin, ein nicht gehörig untersuchter Körper, welcher sich nach Osborne in der Seifenwurzel von *Saponaria officinalis* vor dem Blühen der Pflanze, aber nicht nachher findet. Es ist krystallisirbar, leicht löslich in Alkohol und Aether, schmeckt bitter und lässt sich schmelzen. *Wp.*

Saponification s. Verseifung unter Seife.

Saponin, Struthiin, Seifenstoff, nach Bolley identisch mit Senegin. Ein eigenthümlicher, indifferenter Körper, (1809) von Schrader in der Wurzel von *Saponaria officinalis* (Fam. der *Caryophyllaceen*) entdeckt. Henry und Boutron-Charlard fanden ihn in der Rinde von *Quillaga Saponaria* (Fam. der *Rosaceen*), Braconsot in der Rinde von *Gymnocladus mascula* und *canadensis* (Fam. der *Cassieen*) Bley und Bussy in der levantischen Seifenwurzel von *Gypsophila Struthium* (Fam. der *Caryophyllaceen*), daher der Name Struthiin; nach Frémy ist er auch in den Früchten der Rosskastanie von

Aesculus Hippocastanum enthalten. Nach einer kurzen Notiz von Rochleder [1]) ist in diesen Samen ein krystallisirbarer gepaarter Körper, der mit dem Saponin wenigstens gleiche Zusammensetzung hat. Nach Malapert [2]) soll das Saponin ferner vorkommen in *Agrostemma Githago*, *Silene nutans*, *Dianthus Caryophyllus*, *D. caesius*, *D. Carthusianorum*, *D. prolifer; Lychnis dioica*, *L. Chalcedonica*, *L. flos cuculi*, *Silene inflata*, *Cucubalus Behen*, *Gypsophila fastigiata*, *G. acutifolia*, *G. altissima* (sämmtlich zu der Familie der *Caryophyllaceen* gehörig), ferner in *Anagallis arvensis*, *A. coerulea* (Fam. der *Primulaceen*). Ob alle als Saponin bezeichneten Substanzen identisch sind, ist sehr zweifelhaft, und nicht zu entscheiden, so lange das Saponin selbst noch nicht genau untersucht ist.

Ueber die Zusammensetzung des Saponins herrscht grosse Unsicherheit. Rochleder [3]) giebt die Formel $C_{24}H_{20}O_{14}$; Overbeck [4]) $C_{42}H_{38}O_{20}$, Bolley [5]) $C_{36}H_{28}O_{24}$.

Nach Bussy [6]) erhält man das Saponin aus der levantischen Seifenwurzel auf folgende Art: Die zuvor mit Aether ausgezogene Wurzel wird mit Alkohol von 0,847 specif. Gewicht (36°B.) einige Minuten gekocht, der heiss filtrirte Alkohol lässt beim Erkalten das Saponin zum Theil fallen. Die Operation wird so oft wiederholt, bis die Wurzel erschöpft ist. Ein Theil des Saponins bleibt in den alkoholischen Flüssigkeiten zurück. Man verdunstet dieselben zur Trockne und behandelt den Rückstand wieder mit kochendem Alkohol, welcher beim Erkalten ein etwas gelb gefärbtes Product liefert, das aber durch wiederholtes Auflösen u. s. w. weiss wird.

Rochleder und Schwarz lassen die zerschnittene Wurzel von Gypsophila Struthium mit 40grädigem Alkohol auskochen; die siedendheiss filtrirte Lösung bildet in der Kälte nach einiger Zeit einen weissen Absatz von Saponin, welches abfiltrirt, mit ätherhaltigem Alkohol gewaschen und bei 100° C. getrocknet wird.

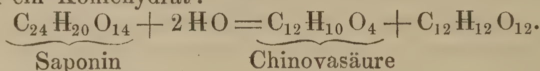
Nach Frémy [7]) erhält man Saponin aus den gepulverten Rosskastanien, wenn man sie mit kaltem Alkohol behandelt und den Alkohol verdunsten lässt. Es bildet in diesem Falle eine gallertartige, schwach gelb gefärbte Masse, die mit Fett und einer in Wasser löslichen krystallisirbaren, bitter schmeckenden Substanz verunreinigt ist.

Das Saponin ist ein weisser, unkrystallisirbarer, leicht zerreiblicher, geruchloser Körper. Es schmeckt anfangs süsslich, hinterher anhaltend scharf und kratzend, erregt Niesen, löst sich leicht in Wasser zu einer neutralen Flüssigkeit und ertheilt demselben auch in sehr kleinen Mengen die Eigenschaft, beim Schütteln stark zu schäumen. Eine concentrirte wässerige Lösung eignet sich zum Suspendiren von in Wasser unlöslichen Pulvern. In kaltem Alkohol ist es schwer, in heissem leichter löslich, die Löslichkeit nimmt ab mit der Stärke des Alkohols, so dass es in absolutem, nach Bley, ganz unlöslich ist. 500 Thle. kochender Alkohol von 0,828 specif. Gew. (40°B.) lösen 1 Thl. Saponin auf, welches beim Erkalten nicht vollständig wieder ausgeschieden wird.

---

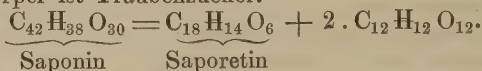
[1]) Sitzungsber. d. Wien. Akad. Bd. XXIV, S. 42. — [2]) Journ. de chim. et de pharm. [3.] T. X, p. 339 ff. — [3]) Sitzungsber. der Akad. der Wissenschaften zu Wien. Bd. XI, S. 384. — [4]) Archiv der Pharm. [2.] Bd. LXXVII. — [5]) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. XC, 211. — [6]) Journ. de pharm. 1833. Janv. 1. — [7]) Annal. de chim. et de pharm. 1838. Janv. 101.

Aether löst nichts davon auf. Die wässerige Lösung des Saponins giebt, nach Bussy, mit Bleizucker keinen Niederschlag, wohl aber mit basisch-essigsaurem Blei. Dieser Niederschlag ist in einem Ueberschuss von Saponinlösung wieder auflöslich. Nach Rochleder entsteht mit Bleizucker in der Kälte allerdings ein gelatinöser Niederschlag, und ein zweiter, wenn die davon abfiltrirte Flüssigkeit zum Kochen erhitzt wird. Salpetersäure von 1,33 specif. Gewicht zersetzt das Saponin in ein saures, gelbes Harz, in Schleimsäure und Oxalsäure. Kocht man eine verdünnte wässerige Lösung des Saponins mit Zusatz von etwas Schwefelsäure oder Salzsäure, so entsteht alsbald ein gelatinöser Niederschlag von schwach gelblicher Farbe, der sich rein darstellen lässt, wenn man ihn abfiltrirt, in siedender Essigsäure löst, siedend heiss filtrirt und das Filtrat mit Zusatz von Wasser erkalten lässt. In der sauren Flüssigkeit bleibt ein anderer Körper gelöst. Diese Art der Zersetzung bestätigen alle Chemiker, welche sich mit Untersuchung des Saponins beschäftigt haben, aber sie weichen bedeutend von einander ab, was den Charakter der Zersetzungsproducte betrifft, wie ja auch hinsichtlich der Zusammensetzung des Saponins eine wesentliche Abweichung unter ihnen stattfindet. Nach Rochleder und Schwarz bilden sich durch Einwirkung der Säuren aus dem Saponin Chinovasäure und ein Kohlehydrat:



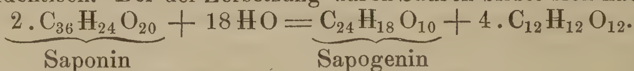
$$\underbrace{C_{24}H_{20}O_{14}}_{\text{Saponin}} + 2\,HO = \underbrace{C_{12}H_{10}O_4}_{\text{Chinovasäure}} + C_{12}H_{12}O_{12}.$$

Overbeck, dessen Formel für das Saponin aus *Saponaria officinalis* $= C_{42}H_{38}O_{30}$, nennt den daraus abgeschiedenen Körper Saporetin, und giebt ihm die Zusammensetzung $C_{18}H_{14}O_6$. Der aufgelöst gebliebene Körper ist Traubenzucker.



$$\underbrace{C_{42}H_{38}O_{30}}_{\text{Saponin}} = \underbrace{C_{18}H_{14}O_6}_{\text{Saporetin}} + 2\,.\,C_{12}H_{12}O_{12}.$$

Bolley stellte das Saponin aus der Wurzel von *Saponaria officinalis* dar, doch ist nach ihm das Senegin (s. d. Art.) aus der Senagawurzel damit identisch. Bei der Zersetzung durch Säuren bildet sich nach ihm:



$$\underbrace{2\,.\,C_{36}H_{24}O_{20}}_{\text{Saponin}} + 18\,HO = \underbrace{C_{24}H_{18}O_{10}}_{\text{Sapogenin}} + 4\,.\,C_{12}H_{12}O_{12}.$$

Frémy endlich erhielt sein Saponin aus Rosskastanien. Dasselbe wurde durch verdünnte Säuren auf schon angegebene Weise zersetzt; aber auch durch Einwirkung von Alkalien bildete sich daraus ein saurer Körper, den er Aesculinsäure nennt (s. d. Art. Bd. I, S. 200).

Payr[1]) hat nach einer kurzen Angabe durch Behandlung von Saponin mit Kali eine krystallisirbare Säure und eine amorphe Substanz erhalten, welche letztere durch Einwirkung von Salzsäure in zwei neue Producte zerfällt; weitere Angaben fehlen.

Die vorliegenden Verschiedenheiten erklären sich zum Theil vielleicht dadurch, dass die unter dem Namen Saponin aus verschiedenen Pflanzen gewonnenen Körper, wenn auch in mancher Beziehung ähnlich, doch nicht identisch sind. *Wp.*

Saponinsäure, Sapogenin, Saporetin, Aesculinsäure. Das durch Einwirkung von Säuren oder Alkalien auf das Saponin er-

---

[1]) Sitzungsber. d. Wien. Akad. Bd. XXIV, S. 42; Chem. Centralbl. 1858, S. 96.

haltene Product (s. Saponin und Aesculinsäure, letztere Bd. I, S. 200) hat von verschiedenen Chemikern diese Namen erhalten. Ob die mit diesen verschiedenen Namen bezeichneten Körper identisch sind, ist zweifelhaft, auch bei den vorliegenden unvollständigen Untersuchungen einstweilen durchaus nicht zu entscheiden. *Fe.*

Saponit Seifenstein, Speckstein z. Th., *Pierre de Savon*, *Soap-Stone*, *Soap-Rock* heisst wegen des seifenartigen Anfühlens ein wasserhaltiges Talk-Thonerde-Silicat, welches sich gangförmig im Serpentin am Lizard-Point in Cornwall und an einigen anderen Orten findet. Es ist unkrystallinisch, derb mit unebenem bis splitterigem Bruche, matt, im Striche, beim Anschneiden oder durch häufige Berührung wachsartig glänzend, weiss, grau, gelb bis braun, einfarbig oder gefleckt, an den Kanten durchscheinend bis undurchsichtig, Härte nahezu die des Talkes, specifisches Gewicht = 2,266. Er lässt sich leicht schneiden, hängt nicht an der feuchten Lippe und zerfällt im Wasser. Vor dem Löthrohre schmilzt er mit Blasenwerfen zu einem farblosen blasigen Glase, giebt im Glasrohre erhitzt Wasser und wird von Schwefelsäure leicht zersetzt.

Die Analysen haben bisjetzt keine genaue Formel ergeben, was wohl darin seinen Grund hat, dass der Saponit nicht rein ist. So weichen Klaproth's [1]) und Svanberg's [2]) Analysen des englischen von einander ab, so wie der von D. Owen [3]) Thalit genannte Saponit vom oberen See (in welchem er anfangs eine neue Erde, Thalia, vermuthete) nach den Analysen von Owen, L. Smith, G. J. Brush [4]), E. Reakirt und P. Keyser [5]) nicht vollständig übereinstimmende Mengen ergab. Auch S. Haughton's Analyse des von Kynance Cove und Gue Grase [6]) stimmt nicht genügend damit, um die Formel sicher zu stellen. — Ein dem Saponit ähnliches Mineral vom Kettle-Fluss in Minnesota in Nordamerika endlich analysirte D. D. Owen [7]), welches wahrscheinlich auch dazu gehört, und Svanberg's [8]) Piotin steht ihm gleichfalls sehr nahe. Im Allgemeinen ergaben die Analysen des Saponit gegen 50 Proc. Kieselsäure, 20 bis 30 Proc. Magnesia, gegen 10 Proc. Thonerde und 15 bis 20 Proc. Wasser, wozu wechselnde geringe Mengen von Eisenoxyd, Kalkerde, Kali und Natron kommen.

In neuester Zeit hat Nicklès [9]) unter dem Namen Saponit ein wie Seife aussehendes Mineral von Plombières beschrieben, nach ihm ein wasserhaltendes Thonerdesilicat = $Al_2O_3 . 3 SiO_3 + 12 HO$, welches seinen äusseren Eigenschaften nach in der Gegend des Fundortes schon längst als *pierre à savon* bezeichnet wird. *K.*

Saporetin, Product der Zersetzung des Saponins (s. d. Art.).

Sappare, Sapparit, s. Disthen.

Sapparit s. Sappare.

Sapphir, syn. Corund.

---

[1]) Dessen Beiträge Bd. V, S. 24. — [2]) Hausmann Min. Bd. II, S. 818. — [3]) Sill. Amer. Journ. T. XIII, p. 420. — [4]) Sill. Amer. Journ. T. XVI, p. 368. — [5]) Ebendas. T. XVII, p. 131. — [6]) Philos. Magaz. Bd. X, S. 254. — [7]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVI, S. 379. — [8]) Pogg. Annal. Bd. LIV. S. 267; Bd. LVII, S. 165. — [9]) Compt. rend. T. XLVIII, p. 695.

Sapphirin. Das von Giesecke Sapphirin genannte Mineral von Akudlek in Grönland, welches körnige und schalige Aggregate bildet, spaltbar und im Bruche unvollkommen muschlig, blau bis grün, glasglänzend und durchscheinend ist, die Härte = 7,5, das specifische Gewicht = 3,42 bis 3,47 hat, soll nach der Analyse von Stromeyer[1]) und Damour[2]) der Formel $3(MgO.Al_2O_3) + Al_2O_3 . SiO_3$ entsprechen, wogegen die Analysen von Berzelius[3]) und von Abich[4]) eines ähnlichen Minerals von Aker in Schweden bedeutend weniger Kieselsäure ergeben haben. Es ist wahrscheinlich, dass der letztere dem Spinell angehört, während der erstere aus Grönland ein anderes Mineral ist. *K.*

Sapphirquarz, ein durch beigemengten Krokydolith blau gefärbter Quarz von Golling im Salzburgischen in Ober-Oesterreich.

Saprochrom, Saprocyan, Saprocyanin, von *σαπρός*, faul, *χρῶμα*, Farbe, und *κυανός*, blau, nennt Nees von Esenbeck[5]) einen durch Fäulniss gewisser Oscillatorien sich bildenden blauen oden rothen Farbstoff, bei dessen Bildung der Stickstoffgehalt dieser Pflanzen im Spiele zu sein scheint, da andere ähnliche, stickstofffreie Substanzen nichts davon geben. Nachdem das mit den Oscillatorien zugleich geschöpfte Mineralwasser bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Tage darüber gestanden hatte, war es, von oben gesehen, blutroth, im durchfallenden Lichte himmelblau geworden. Dieselbe Färbung erhielten wiederholt aufgegossene Mengen frischen Wassers. Zugleich entwickelte sich deutlich Schwefelwasserstoff, die Pflanzen bildeten zuletzt einen moderartigen Niederschlag. Die blauen Flüssigkeiten wurden in der Sonne allmälig farblos, langsamer im Dunkeln. Beim Abdampfen derselben entwickelte sich ein widerlicher Geruch, es blieb ein violetter Rückstand, der auch nach dem Waschen mit Weingeist fortwährend übel roch und in Salzsäure mit blauer Farbe löslich war. Die letzten blaugefärbten Aufgüsse, welche von dem Mineralwasser nichts mehr enthielten, gaben folgende Reactionen: mit Weingeist einen purpurrothen, mit Gallustinctur einen blauen, mit salpetersaurem Silber einen schmutzig braunen, mit essigsaurem Blei einen weissen, mit schwefelsaurem Kupferoxyd einen blauen, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen violetten, mit Quecksilberchlorid einen dunkelblauen Niederschlag. Alaun, kohlensaures Kali und Kalkwasser gaben weisse Präcipitate, Schwefelsäure färbte die Flüssigkeit violett, Salzsäure erhöhte deren Farbe. *Wp.*

Saprocyan s. Saprochrom.

Sarcina, *Sarcina ventriculi Goodsir.* Es soll dieses mikroskopischen pflanzlichen Organismus hier nur insofern erwähnt werden, als derselbe für den Chemiker bei Untersuchung erbrochener Masse ein Interesse bieten könnte. Die schachbrettartig vereinigten (⁂) Felder dieser Alge finden sich besonders in dem von mit Verdauungsbeschwerden behafteten Individuen Erbrochenen. Indessen hat man die Sarcina hie und da auch bei ungestörter Verdauung gefunden. Nach Hasse kommt sie zuweilen auch in den Stühlen vor. Nach Heller soll sie auch manchmal im Harn vorkommen. Schlossberger giebt

[1]) Untersuchungen S. 397. — [2]) Liebig u. Kopp's Jahresber. 1849, S. 735. — [3]) Afhandl. i Fys. T. I, p. 104. — [4]) Pogg. Annal. Bd. XXIII, S. 305. — [5]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. XVII, S. 76 ff.

an, dass die gewöhnlichen Lösungsmittel sowie auch die Gährung die Sarcina intact liessen; Jod und Schwefelsäure giebt keine Färbung. Durch Schwefelsäure werden die einzelnen Zellen desaggregirt und lösen sich allmälig darin auf. Die Zellen scheinen einen eiweissartigen Inhalt zu besitzen.

J. Rossmann [1]) unterscheidet eine in der menschlichen Harnblase vorkommende, etwa 0,0012 Millim. breite und in Aggregaten von höchstens 64 Zellen auftretende *Sarcina Welkeri* von *Sarc. ventric. Goods*, welche etwa 0,0025 Millim. breit ist und in Aggregaten von mehreren hundert Zellen vorkommt.

Itzigsohn [2]) vermuthet, die Sarcina sei keine vollständig entwickelte Pflanze, sondern nur ein Entwickelungsstadium eines im ausgebildeten Zustand weit complicirter gebauten pflanzlichen Organismus. *Sf.*

Sarcocolla, Sarcocollaharz ist der Name eines Gummiharzes, welches in Aethiopien und am Cap wahrscheinlich von *Penaea mucronata*, *P. sarcocolla* und *P. squamosa*, Familie der *Penaeaceen*, gesammelt wird. Es bildet kleine, verschieden grosse, unregelmässige, gelbliche Körner, die mehr oder minder zusammenhaften, ist geruchlos, schmeckt scharf und süsslich bitter, bläht sich beim Erhitzen stark auf, ohne völlig zu schmelzen, und verbrennt unter Verbreitung eines caramelartigen Geruchs. Es besteht hauptsächlich aus Harz, Gummi und einem dem Glycyrrhizin ähnlichen, zuckerartigen Körper, dem sogenannten Sarcocollin, welcher von Thomson [3]) näher untersucht und nach Pelletier die Zusammensetzung $C_{13}H_{23}O_6$ hat. Die genannten drei Stoffe lassen sich auf die Art trennen, dass man das Harz mit Aether auszieht und den Rückstand mit Alkohol behandelt, welcher das Sarcocollin aufnimmt und das Gummi zurücklässt.

Das Sarcocollin bildet nach Verdunstung des Alkohols eine bräunliche, halbdurchsichtige, amorphe Masse, welche erst süsslich, dann bitter schmeckt, beim Erhitzen weich wird ohne zu schmelzen, dabei nach gebranntem Zucker riecht und endlich fast ohne Rückstand verbrennt. Es löst sich fast gleich gut in Wasser wie in Alkohol mit brauner Farbe auf und wird aus diesen Lösungen durch Schwefelsäure nicht gefällt, wodurch es sich wesentlich vom Glycyrrhizin unterscheidet. Dagegen verursacht Salpetersäure unter geringer Gasentwickelung einen weissen Niederschlag. Von Metallsalzen erzeugen nur neutrales und essigsaures Blei sogleich weisse, käsige Präcipitate, schwefelsaures Eisenoxydul färbt die Lösungen des Sarcocollins dunkler und bringt erst nach einiger Zeit einen Niederschlag hervor, durch Alkalien werden sie grün gefärbt, durch Galläpfelinfusion nur getrübt, durch Galläpfeltinctur aber stark hellgelb gefällt.

Nach Johnston ist das Sarcocollin ein Gemenge von mehreren Körpern, die sich durch Basen von einander trennen lassen. Die Bleiverbindung, welche man durch Fällung der alkoholischen Lösung mit essigsaurem Blei erhält, enthält einen Körper von der Zusammensetzung $C_{40}H_{50}O_{16}$. Ammoniak bewirkt einen weiteren Niederschlag, dieser ist noch nicht untersucht. *Wp.*

---

[1]) Regensbg. bot. Zeitg. Flora 1857, S. 641. — [2]) Virchow's Archiv. Bd. XIII, S. 547. — [3]) Annal. de chim. et. de phys. [2.] T. LI, p. 182; Schweigg. Journ. Bd. LXVII, S. 86; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. VI, S. 31, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXIII, S. 397.

Sarcocollin s. **Sarcocolla.**

Sarcolith. Das am Vesuv vorkommende fleischrothe bis röthlichweisse, quadratisch krystallisirende Mineral ist dem Wernerit verwandt und scheint nach einer unvollständigen Analyse Scacchi's[1]) der Formel $3\,CaO\,.\,SiO_3 + Al_2O_3\,.\,SiO_3$ zu entsprechen. Er ist glasartig glänzend, durchscheinend, hat die Härte = 5,5 bis 6,0, das specifische Gewicht = 2,545, schmilzt vor dem Löthrohre zu einem weissen blasigen Email und wird von Säuren, Kieselgallerte abscheidend, zersetzt. Eine genauere Untersuchung würde wahrscheinlich das Mineral als eine Varietät des Wernerit nachweisen. — Mit demselben Namen wurde auch der Gmelinit (s. d. Art.) von Vauquelin benannt. *K.*

Sarder, syn. **Carneol**, (s. d. Art.).

Sardonyx s. unter **Chalcedon.**

Sarkin. Eine schwache organische Base, (1857) von Strecker[2]) entdeckt, und von ihm bis jetzt allein untersucht. Formel im lufttrockenen Zustande: $C_{10}H_4N_4O_2$. Das Sarkin ist isomer mit Scheerer's Hypoxanthin[3]), und Scheerer glaubt, dass beide vielleicht identisch seien; nach Strecker unterscheidet das Sarkin sich von dem Hypoxanthin durch seine krystallinische Beschaffenheit, durch seine grössere Löslichkeit in Wasser und in kalter Salzsäure und durch seine Unveränderlichkeit beim Lösen in Salpetersäure. Diese Base ist in der Fleischflüssigkeit enthalten, und bleibt in der Mutterlauge zurück bei Darstellung von Kreatin. Es ist bis jetzt im Fleisch der Ochsen und Pferde gefunden; nach directen Versuchen enthalten 100000 Thle. Ochsenfleisch 22 Thle. Sarkin. Im Menschenharn findet sich ein Körper, der vielleicht Sarkin, vielleicht aber auch Guanin ($C_{10}H_5N_5O_2$) ist, sich aber nach dem sehr ähnlichen Verhalten gegen Reagentien nicht unterscheiden lässt; in der Zusammensetzung differiren beide um 1 Aeq. NH.

Das Sarkin wird aus der Mutterlauge, welche bei der Darstellung des Kreatins nach Liebig's Verfahren (s. Bd. IV, S. 614) bleibt, erhalten, indem diese mit Wasser verdünnt zum Kochen erhitzt, und dann mit einem Metallsalz gefällt wird, mit salpetersaurem Quecksilberoxyd oder mit Chlorzink-Ammoniak, besser mit essigsaurem Kupferoxyd oder mit salpetersaurem Silber. Der Niederschlag wird mit kochendem Wasser ausgewaschen, in Wasser vertheilt, und durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas zersetzt; aus dem gelblichen oder gelbgefärbten Filtrat wird beim Verdunsten unreines Sarkin erhalten; man löst dieses wieder in kochendem Wasser, setzt etwas Bleioxydhydrat zu, wodurch der Farbstoff, aber auch etwas Sarkin gefällt wird, filtrirt und zersetzt das Filtrat mit Schwefelwasserstoff, worauf nach dem Verdunsten des farblosen Filtrats beim Erkalten reines Sarkin krystallisirt; war die Lösung warm gesättigt, so scheidet es sich beim Erkalten als ein weisses, undeutlich krystallinisches Pulver aus; aus verdünnteren Lösungen setzt es sich oft an den Wänden der Gefässe in zusammenhängenden dichten Rinden ab. Um das Sarkin auszuziehen, welches mit dem Bleioxyd sich abschied, wird der Niederschlag in Wasser vertheilt mit Schwefelwasserstoff zersetzt; das Sarkin geht dann in Lösung und nur

---

[1]) Quadri cristallographici, Naples, 1842, p. 66. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CII, S. 204; Bd. CVIII, S. 129; Chem. Centralbl. 1857, S. 485. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVII, S. 314.

ein kleiner Theil bleibt bei dem Schwefelblei, der sich durch Ammoniak ausziehen lässt.

Das Sarkin löst sich in 300 Thln. kaltem und 78 Thln. kochendem Wasser, und in 900 Thln. kochendem Alkohol; die Lösungen reagiren nicht basisch; in verdünnter Salzsäure, aber auch in wässerigem Kali oder Ammoniak und selbst in Barytwasser löst es sich leichter als in Wasser, in concentrirter Schwefelsäure oder Salpetersäure löst es sich in reichlicher Menge ohne die geringste Färbung oder Gasentwickelung. Wird Sarkin in rauchender Salpetersäure gelöst und abgedampft, oder eine Lösung desselben in verdünnter Salpetersäure auf einem Platinspatel über der Lampe erhitzt, so bleibt ein gelber Körper, wahrscheinlich $C_{10}H_4NO_4$ (s. unter Xanthin).

Das Sarkin wird beim Erhitzen selbst über 150° C. noch nicht verändert, bei stärkerem Erhitzen zersetzt es sich ohne zu schmelzen, es lässt einen kohligen Rückstand und giebt neben Blausäure ein weisses schwerflüchtiges Sublimat, vielleicht Cyanursäure.

Das Sarkin verbindet sich mit Säuren meistens zu krystallinischen Salzen, die zum Theil schon durch Wasser zersetzt werden; wie andere schwache Basen giebt es auch mit Metalloxyden bestimmte Verbindungen.

Chlorwasserstoffsaures Sarkin: $C_{10}H_4N_4O_2 . HCl + 2 HO$. Wird Sarkin in starker kochender Salzsäure gelöst, so krystallisirt beim Erkalten das Salz in farblosen perlmutterglänzenden Tafeln.

Chlorwasserstoffsaures Sarkin-Platinchlorid: $C_{10}H_4N_4O_2 . HCl + PtCl_2$. Aus der concentrirten Lösung des salzsauren Salzes setzt sich auf Zusatz von Platinchlorid die Doppelverbindung als gelber krystallinischer Niederschlag ab.

Harnsaures Sarkin, $C_{10}H_4N_4O_2 . C_{10}H_4N_4O_6$, wird durch Fällen von harnsaurem Kali mit salzsaurem Sarkin als unlöslicher Niederschlag erhalten; das Salz hat gleiche Zusammensetzung mit dem Xanthin ($C_{10}H_4N_4O_4$), beide Körper sind aber nicht identisch und lassen sich leicht unterscheiden; das Xanthin löst sich in Salpetersäure unter Gasentwickelung, die Lösung wird durch salpetersaures Silber nicht gefällt; harnsaures Sarkin löst sich in Salpetersäure ohne Zersetzung und die Lösung giebt mit Silbersalz einen dicken weissen Niederschlag.

Salpetersaures Sarkin krystallisirt aus der Lösung von Sarkin in warmer concentrirter Salpetersäure beim Erkalten in wasserhellen, dem essigsauren Natron ähnlichen Krystallen, die an der Luft undurchsichtig werden. Wasser macht die Krystalle milchweiss, indem es ihnen die Säure theilweise oder ganz entzieht.

Schwefelsaures Sarkin scheidet sich in farblosen Krystallnadeln aus der Lösung der Base in concentrirter Schwefelsäure auf Zusatz von Alkohol ab; die Krystalle zerfallen auf Zusatz von Wasser zu einem weissen Pulver.

Das Sarkin verbindet sich mit den Alkalien und Erdalkalien, wie mit den schweren Metalloxyden. Es löst sich in Kalilauge und wird durch Kohlensäure aus der Lösung gefällt, eine krystallinische Verbindung mit Kali ist aber bis jetzt nicht dargestellt. Die Verbindungen mit den Metalloxyden sind schwer löslich und können daher zur Abscheidung des Sarkins dienen. Hierzu eignen sich besonders die Verbindungen mit Kupferoxyd, besser noch die mit Silberoxyd und mit salpetersaurem Silber; die letzteren können wegen ihrer Unlöslichkeit

selbst zur quantitativen Bestimmung von Sarkin benutzt werden, und das Verhalten der Silberlösungen ist charakteristisch zur Erkennung von Sarkin. Die wässerige Lösung von Sarkin giebt mit den meisten Metallsalzen in der Kälte keine Niederschläge; häufiger entstehen diese beim Kochen oder bei Zusatz von Alkali. Neutrales und basisch-essigsaures Bleioxyd fällt die Sarkinlösung in der Kälte nicht; das basische Salz fällt es beim Kochen. Bleioxydhydrat löst sich beim Erhitzen in wässeriger Sarkinlösung, dagegen bleibt aber auch ein Theil der organischen Base beim überschüssigen Bleioxydhydrat ungelöst zurück. Sarkinlösung fällt die Lösung von Kupfervitriol nicht; auf Zusatz von wenig Kali entsteht ein hellblauer Niederschlag, der beim Kochen für sich nicht verändert, aber beim Kochen mit überschüssigem Kali zersetzt und schwarz wird, wobei das Sarkin sich löst. Chlorzink oder schwefelsaures Zinkoxyd geben mit Sarkin erst auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak einen weissen Niederschlag, der selbst beim Kochen mit der Flüssigkeit sich nur wenig löst. Chlorkadmium verhält sich ähnlich. Auch durch salpetersaures Quecksilberoxyd und essigsaures Kupferoxyd wird es gefällt.

Sarkin-Baryt, $C_{10}H_4N_4O_2 . 2 BaO + 2HO$, wird in farblosen Krystallnadeln erhalten, wenn Sarkin in kochendem Barytwasser gelöst und dann kalt gesättigtes Barytwasser zugesetzt wird.

Sarkin-Silberoxyd, $C_{10}H_3N_4O . 2 AgO + HO$, wird erhalten, indem eine ammoniakalische Lösung von Chlorsilber oder salpetersaurem Silber mit Sarkinlösung gemischt wird; der Niederschlag sieht wie Thonerdehydrat aus, schrumpft beim Trocknen stark zusammen und wird hart; er ist auch in siedendem wässerigen Ammoniak unlöslich und schwärzt sich nicht am Lichte. Bei 110° C. verliert die Verbindung 1 Aeq. Wasser.

Sarkin mit salpetersaurem Silberoxyd: $C_{10}H_4N_4O_2 . AgO . NO_5$. Gelöstes Sarkin wird durch salpetersaures Silberoxyd gefällt; ein weisser flockiger Niederschlag, der in kalter verdünnter Salpetersäure so gut wie unlöslich ist und sich erst beim Erhitzen in einem Ueberschuss starker Salpetersäure löst; beim Erkalten der Lösung krystallisirt die Verbindung in farblosen kleinen Krystallschuppen, die unter dem Mikroskop als einzelne feine nicht verwirrte Nadeln erscheinen. Ammoniak löst den Niederschlag nicht, entzieht ihm aber etwas Salpetersäure, so dass eine an Silberoxyd reichere Verbindung zurückbleibt.

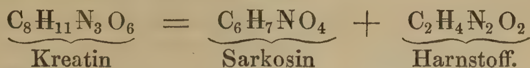
Fe.

Sarkosin, Sarcosine. Eine schwache organische Base, von Liebig[1]) (1847) entdeckt und untersucht, und als Zersetzungsproduct des Kreatins erhalten. Empirische Formel: $C_6H_7NO_4$; über seine rationelle Formel ist nichts weiter ermittelt; es lässt sich nach Dessaignes als ein Methylaminamid der Glycolsäure ($C_4H_4O_6$) betrachten: $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_4\\C_2H_3\\H\end{matrix}\right\} N$. Es ist isomer mit Alanin, Lactamid und Urethan oder carbaminsaurem Aethyloxyd (s. d. Art.).

---

[1]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXII, S. 310.

Das Sarkosin entsteht bei Einwirkung von Baryt auf Kreatin unter Austreten der Elemente des Harnstoffs:



$$\underbrace{C_8H_{11}N_3O_6}_{\text{Kreatin}} = \underbrace{C_6H_7NO_4}_{\text{Sarkosin}} + \underbrace{C_2H_4N_2O_2}_{\text{Harnstoff.}}$$

Der letztere findet sich vor der beendigten Zersetzung des Kreatins durch Baryt in der Flüssigkeit, zerfällt aber sogleich weiter in Kohlensäure und Ammoniak.

Zur Darstellung von Sarkosin wird eine siedend gesättigte wässerige Lösung von 1 Thl. Kreatin mit 10 Thl. Barythydrat gekocht; die Flüssigkeit bleibt anfangs klar, bald entwickelt sich Ammoniak und es fällt kohlensaurer Baryt nieder. Unter Zusatz von neuen Mengen Barythydrat und Erhitzung des verdampften Wassers wird das Kochen unterhalten, so lange sich Ammoniak entwickelt; die von dem kohlensauren Baryt abfiltrirte klare Flüssigkeit wird dann durch einen Strom von gasförmiger Kohlensäure von dem überschüssigen Baryt befreit; die filtrirte und zur Syrupdicke abgedampfte Flüssigkeit erstarrt darauf beim ruhigen Stehen zu einem Haufwerk breiter farbloser durchsichtiger Blättchen. Um ganz reines Sarkosin zu erhalten, ist es zweckmässig, der unreinen, in angegebener Weise dargestellten Lösung desselben verdünnte Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaction zuzusetzen, im Wasserbad abzudampfen und den syrupartigen Rückstand mit Alkohol zu versetzen, der mit Hülfe eines Glasstabes mit der Salzlösung gemischt wird. Das schwefelsaure Salz erstarrt zu einem weissen krystallinischen Pulver, das mit kaltem Alkohol abgewaschen, dann in Wasser gelöst und mit kohlensaurem Baryt zersetzt wird, bis sich kein Aufbrausen mehr zeigt und die Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt, worauf aus dem im Wasserbad abgedampften Filtrat beim ruhigen Stehen (nach 24 bis 36 Stunden) das reine Sarkosin herauskrystallisirt.

Es ist wesentlich, bei dieser Zersetzung reinen Baryt zu verwenden, der namentlich frei von salpetersaurem Salz, und von Kali, Natron u. s. w. ist, weil diese löslichen Bestandtheile sich nur schwierig von dem löslichen Sarkosin scheiden lassen. Neben Sarkosin und Harnstoff bildet sich oft noch eine andere nicht näher untersuchte Substanz, welche bei dem Auswaschen des schwefelsauren Salzes in Alkohol sich in diesem löst und nach Zusatz von Wasser und Neutralisiren mit kohlensaurem Baryt daraus in farblosen langen Säulen krystallisirt, die schwach sauer reagiren, in der Hitze schmelzen und sich verflüchtigen und sich leicht in Wasser und Alkohol und in 30 Thln. Aether lösen.

Das Sarkosin bildet dem rhombischen System angehörende Krystalle, mit ∞P, $\bar{P}\infty$, selten und schwach P und $0P$ ($\infty P : \infty P = 77^0$). Die Krystalle sind farblos und durchsichtig, sie sind leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und unlöslich in Aether; die wässerige Lösung schmeckt süsslich scharf, etwas metallisch, sie reagirt nicht auf Pflanzenfarben. Die Krystalle behalten bei 100^0 C. getrocknet ihr Ansehen; bei etwas höherer Temperatur schmelzen sie und verflüchtigen sich ohne Rückstand; werden einige Krystalle zwischen zwei Uhrgläsern auf 100^0 C. erhitzt, so bildet sich ein krystallinisches Sublimat.

Das Sarkosin giebt beim Erhitzen mit Natron-Kalk Methylamin; wird schwefelsaures Sarkosin mit Wasser und Bleihyperoxyd erhitzt, so findet lebhaftes Aufbrausen statt, die Flüssigkeit zeigt einen betäubenden

Geruch, reagirt alkalisch und enthält schwefelsaures Methylamin (Dessaignes[1]).

Das Sarkosin ist eine schwache Base, seine Lösung verändert nicht die verdünnten Lösungen von Quecksilberchlorid oder salpetersaurem Silberoxyd. Eine Lösung von essigsaurem Kupferoxyd wird auf Zusatz von Sarkosin tief dunkelblau; bei langsamem Verdampfen der Flüssigkeit wird ein nicht näher untersuchtes Doppelsalz in dunkelblauen Krystallblättchen erhalten. Die Base verbindet sich mit Säuren zu krystallisirbaren Salzen.

Chlorwasserstoffsaures Sarkosin krystallisirt beim Verdampfen der Lösung von Sarkosin in wässeriger Salzsäure in kleinen durchsichtigen Körnern und Nadeln.

Chlorwasserstoff-Sarkosin-Platinchlorid: $C_6H_7NO_4 . HCl + PtCl_2 + 2HO$. Beim Vermischen von salzsaurem Sarkosin und Platinchlorid in wässeriger Lösung entsteht kein Niederschlag; wird die Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung überlassen, so krystallisirt das Doppelsalz in grossen honiggelben Octaëdern, welche nach dem Auswaschen mit Aether-Weingeist die angegebene Zusammensetzung haben; sie verlieren bei 100° C. 2 Aeq. Krystallwasser.

Chlorwasserstoff-Sarkosin-Quecksilberchlorid wird in Krystallen erhalten, wenn man Krystalle von Sarkosin in eine kalt gesättigte Lösung von Quecksilberchlorid bringt, die Krystalle lösen sich sogleich, bald aber scheidet sich das Doppelsalz in feinen durchsichtigen Nadeln ab, so dass bei hinreichendem Zusatz von Sarkosin die ganze Flüssigkeit krystallinisch erstarrt.

Schwefelsaures Sarkosin: $C_6H_7NO_4 . HO . SO_3 + HO$. Das Salz wird beim Reinigen des rohen Sarkosins erhalten (s. oben); das mit kaltem Alkohol gereinigte Salz löst sich in 10 bis 12 Thln. kochendem Alkohol und krystallisirt beim Erkalten in farblosen durchsichtigen, sehr glänzenden vierseitigen Tafeln, ganz ähnlich wie chlorsaures Kali, und ist dem Ansehen nach von diesem Salze kaum zu unterscheiden. Das Salz löst sich sehr leicht in Wasser und krystallisirt beim Verdampfen der Lösung in grossen gefiederten Blättern; in kaltem Alkohol ist das Salz sehr wenig löslich; die wässerige wie die alkoholische Lösung reagiren sauer. Bei 100° C. verlieren die Krystalle 1 Aeq. Krystallwasser.

Fe.

Sarsaparillwurzel oder Sarsaparrillwurzel, Sassaparill- oder Salsaparillwurzel. Die Wurzel von *Smilax Sarsaparilla* L., *Sm. syphilitica* Humb., *Sm. officinalis* Kunth, und wahrscheinlich anderer Arten derselben Gattung. Die Wurzel von dieser in Mittel- und Südamerika einheimischen Pflanze enthält neben Gummi, Stärkmehl und anderen Bestandtheilen einen eigenthümlichen Stoff, der von verschiedenen Chemikern als Pariglin, Parallin, Parillinsäure, Salseparin und Smilacin bezeichnet ist (s. Pariglin, Bd. VI, S. 94).

Sassafrascamphor, das Stearopten des Sassafrasöls (s. d. Art.).

Sassafrasholz wird das Holz der Sassafraswurzel genannt (s. d. Art.).

---

[1]) Compt. rend. de l'acad. T. XLI, p. 1258; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVII, S. 339; Chem. Centralbl. 1856, S. 74.

Sassafrasöl, ein flüchtiges Oel, welches aus dem Wurzelholze von *Laurus sassafras* L., einem zu den *Laurineen* gehörigen Baume, gewonnen wird. Es ist im frischen Zustande farblos, färbt sich aber mit der Zeit gelb oder braun, riecht angenehm fenchelartig und schmeckt scharf gewürzhaft. Specif. Gewicht = 1,08 bis 1,09. Es soll, nach Bonastre, durch Schütteln mit Wasser in zwei Oele getrennt werden, von denen das eine leichter, das andere schwerer ist als Wasser, jenes ist aber vielleicht nur Terpentinöl, welches als Verfälschung dient. Von concentrirter Salpetersäure wird das Sassafrasöl scharlachroth gefärbt und beim Erhitzen in Oxalsäure verwandelt. Mit rauchender Salpetersäure verpufft es stark. Von Chlor wird es dicklich, weiss und undurchsichtig, mit Alkalien verbindet es sich nicht. Bei längerem Aufbewahren oder wenn es stark abgekühlt wird, setzt es viel Stearopten in durchsichtigen, farblosen, geschoben vierseitigen oder unregelmässig sechsseitigen Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung ab. Dieses Stearopten der Sassafrascamphor riecht und schmeckt wie das flüssige Oel, schmilzt schon bei Handwärme und erstarrt bei 7,5° C. wieder zu einer krystallinischen Masse. Es lässt sich unzersetzt verflüchtigen, löst sich nur wenig in Wasser und wird aus der Auflösung in absolutem Alkohol durch Wasser nicht gefällt. Concentrirte Schwefelsäure wirkt zersetzend, Salpetersäure giebt damit eine rothe Flüssigkeit, aus der sich bald ein zähes, braunes Harz absetzt. Salzsäure, Essigsäure und Kalilauge sind ohne Wirkung darauf.

Nach St. Evre[1] fängt das Sassafrasöl bei 115° C. an zu kochen, der Kochpunkt steigt aber rasch bis 228° C. Es destillirt grösstentheils bei dieser Temperatur. Das Uebergegangene hat die empirische Formel $C_9 H_5 O_2$. Leitet man Ammoniak hinein und kühlt ab, so erhält man Krystalle, welche keinen Stickstoff enthalten. Mit Brom entwickelt das Sassafrasöl viel Bromwasserstoffsäure und erstarrt zu einer krystallinischen Masse, welche durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt werden kann. Ihre Zusammensetzung wird durch die Formel $C_{20} H_2 Br_8 O_4$ repräsentirt. Durch kochende Kalilauge wird dieser Körper nur zum Theil seines Bromgehalts beraubt und in eine spröde, harzartige Substanz verwandelt. *Wp.*

Sassafraswurzel, die Rinde der Wurzel von *Laurus Sassafras* L. einem in Nordamerika einheimischen, zu den *Laurineen* gehörigen Baume, enthält, nach Reinsch[2], in 100 Thln. durch Aether ausziehbare Substanzen 6,6 (leichtes und schweres ätherisches Oel, campherähnliche und talgartige Substanz, balsamisches Harz und Wachs); durch stärkeren Alkohol ausziehbar 15,0 (Sassafrid 9,2 und Gerbsäure 5,8); mit schwächerem Weingeist extrahirbare Theile 6,8 (Gummi, Sassafrid und Gerbsäure); durch kaltes Wasser ausziehbar 3,6; durch kochendes Wasser ausziehbar 5,4; durch Kalilauge ausziehbar 28,9; Wasser und Pflanzenfaser 33,7.

Das Holz der Wurzel enthält ähnliche Bestandtheile wie die Rinde, nur in viel geringerer Menge. *Wp.*

Sassafrid nennt Reinsch[3] einen Bestandtheil der Wurzelrinde von *Laurus Sassafras* L., welcher mit Alkohol ausgezogen wird, nach-

[1] Annal. de chim. et de phys. [3.] 1844. Septbr. T. XII, p. 107 ff. — [2] Buchn. Repert. d. Pharm. Bd. XXXIX. S. 180. — [3] Buchner's Repert. Bd. XXXIX, S. 180 ff.

dem Aether zuvor flüchtiges Oel, Wachs u. s. w. daraus aufgenommen hat. Aus der alkoholischen Flüssigkeit wird das Sassafrid durch Wasser ausgeschieden. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol bildet es gelbbraune krystallinische Körner, die stark abfärben und weder Geruch noch Geschmack haben. An der Luft erhitzt, bläht es sich auf und entwickelt einen stechenden Geruch, im Destillationsapparate giebt es weisse Dämpfe, die sich zu einem weissen Pulver condensiren, welches Eisenoxydlösungen blaugrün fällt. Kaltes Wasser hat wenig Wirkung darauf, heisses bildet eine rothbraune Lösung, die sich beim Erkalten trübt. In Aether löst sich das Sassafrid schwer mit weingelber Farbe, von Salpetersäure wird es in Oxalsäure und einen ölartigen Körper verwandelt. Die concentrirte Lösung wird von Kalk- und Barytwasser, sowie von verschiedenen Metallsalzen niedergeschlagen, von verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure heller gefärbt; Gallustinctur und Blutlaugensalz sind ohne Wirkung. *Wp.*

Sassafrin s. Sassarubrin.

Sassagummi, Pseudotraganthgummi. Ein in Wasser aufquellendes Gummi von *Inga Sassa* Wild., aus Abyssinien stammend. Es ist dem Traganthgummi ähnlich, quillt in Wasser auf, giebt aber keinen so dicken Schleim wie dieses, und enthält Stärkmehlkörnchen in viel grösserer Quantität eingemengt, so dass es mit Jod versetzt, dunkelblau gefärbt wird; unter dem Mikroskop erkennt man an der durch Jod gelb gefärbten Masse die blauen Körner von Jodstärkmehl in grosser Anzahl.

Sassaparilla syn. Sarsparilla.

Sassaparillin s. Pariglin, Bd. VI, S. 94.

Sassaparillwurzel, syn. Sarsaparillwurzel.

Sassarubrin nennt Hare[1]) ein Harz, welches sich durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Sassafrasöl bildet. Werden gleiche Theile Alkohol, Schwefelsäure und Sassafrasöl erhitzt, so entsteht eine aufgeblähte, rothe, harzige Masse, die eine Verbindung von Sassarubrin mit Schwefelsäure ist. Letztere kann durch Behandlung mit Ammoniak und Auswaschen entfernt werden. Das Sassarubrin bleibt als geschmacklose, in Alkohol und Aether lösliche, in kleiner Menge Schwefelsäure roth färbende Masse zurück. Ganz ähnliche Reactionen geben übrigens Nelken- und Zimmtöl.

Beim Erwärmen des öligen Gemenges von Schwefelsäure, Alkohol und Sassafrasöl verflüchtigt sich anfangs eine gelbliche Flüssigkeit, welche Hare Sassafrin nennt. Nachdem sie durch Ammoniak von schwefliger Säure und durch Erwärmung von beigemengtem Aether befreiet worden, ist sie neutral, im Geruch vom Sassafrasöle verschieden. *Wp.*

Sassolin, Sassolit, natürliche Borsäure, ist mehr oder weniger reine wasserhaltende Borsäure, $BO_3 + 3HO$, welche sich meistens in krystallinischen, unregelmässig sechsseitigen Blättchen, zuweilen als rindenartiger Ueberzug oder in stalaktitischen Massen als Ab-

[1]) Sill. Americ. Journ. Jan. 1837, S. 285 ff.

satz aus heissen Quellen oder Sümpfen (den Lagunen oder Lagoni) findet, so auf der Insel Volcano, namentlich bei Sasso (daher der Name), bei Lusignano u. s. w. (s. Borsäure). Der Sassolin ist weiss oder gelblich, perlmutterglänzend, leicht zerreiblich und von 1,48 specif. Gewicht. Er zeigt alle Reactionen der Borsäure. *Fe.*

Satinober, richtiger Satinocker, heisst wohl der feine hochgelbe Ocker, die bekannte Farbe, welche aus durch Eisenoxydhydrat gefärbtem mehr oder weniger reinem Thon besteht.

Satinocker s. Satinober.

Saturation s. Sättigung (d. B. S. 21).

Saturnit ward ein angeblich neues Metall genannt, welches Monnet (1784) in dem Bleierz von Poullaouen entdeckt haben wollte (Kopp).

Saturnus. Mit dem Namen und Zeichen des Saturns ♄ bezeichneten ursprünglich die Alchemisten das Blei und seine Verbindungen, Acetum Saturni, Sacharum S., Cinis S. u. s. w.; angeblich weil das Blei leicht mit anderen Metallen zusammenschmilzt und sie gleichsam verschlingt, wie Saturn seine Kinder.

Satzmehl, *Faecula, fécule.* Mit diesem Namen bezeichnet man den meistens grünen Absatz, der sich aus dem durch Auspressen frischer Pflanzen erhaltenen Saft in grösserer oder geringerer Menge absetzt und der aus Chlorophyll mit Pflanzenfibrin und mehr oder weniger Stärkmehl besteht, und der seiner Farbe nach auch als grünes Satzmehl bezeichnet wird. Sehr uneigentlich wird Satzmehl als gleichbedeutend mit reinem Stärkmehl genommen. *Fe.*

Saualpit s. Zoisit.

Sauerampfer. C. Sprengel[1]) hat den *Rumex acetosa* und *R. acetosella* untersucht. *R. acetosa* enthält im frischen Zustande 87 Proc. Wasser und 5,1 Proc. durch Wasser ausziehbare Substanzen, darunter namentlich oxalsaures Salz. Die grüne Pflanze liefert 2,1 Proc. Asche, welche in 100 enthält: 15,2 Kali, 2,6 Natron, 17,6 Kalk, 4,5 Magnesia, 3,0 Thonerde, 2,6 Eisenoxyd, 0,7 Manganoxyd (?), 41,8 Kieselsäure, 2,0 Schwefelsäure, 5,6 Phosphorsäure, 2,1 Chlor. Die Pflanze von *Rumex acetosella* enthält 86 Proc. Wasser und 0,43 Proc. Asche. Die letztere besteht in 100 nach Abzug der Kohlensäure aus: 15,1 Kali, 18,4 Natron, 12,9 Kalk, 27,6 Magnesia, 1,3 Thonerde, 2,0 Eisenoxyd, 3,7 Manganoxyd, 7,4 Kieselsäure, 8,0 Schwefelsäure, 1,1 Phosphorsäure, 2,5 Chlor. *Fe.*

Sauerdorn, der deutsche Name der *Berberis vulgaris.*

Sauerkeit. So hat man Acidität übersetzt.

Sauerklee s. Oxalis acetosella.

Sauerkleesäure, syn. Oxalsäure.

Sauerkleesalz, syn. zweifach-oxalsaures Kali.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. X, S. 2 u. 65.

Sauerkraut, Sauerkohl, heisst der feingeschnittene Kopfkohl (*Brassica oleracea capitata*), der eingesalzen an einem kühlen Ort sich selbst überlassen in Gährung übergegangen ist; hierbei bildet sich viel freie Säure, die dem Product seinen eigenthümlichen Geschmack giebt und vielleicht auch die abführende Wirkung bedingt; unter den Säuren findet sich, nach Liebig [1], namentlich Milchsäure, und, nach Marchand [2], auch etwas Buttersäure.

Sauerstoff. Dieses in so vieler Beziehung wichtige Element kommt in verschiedenen allotropischen Modificationen vor. Am längsten bekannt ist der gewöhnliche Sauerstoff, der sich bei mittlerer Temperatur den meisten Körpern gegenüber ziemlich indifferent verhält, unter Einfluss des elektrischen Stromes sowie gewisser chemischer Agentien aber in die zweite Modification, das Ozon oder ozonisirten Sauerstoff, übergeht, welche Modification auch bei mittlerer Temperatur sogleich oxydirend einwirkt. Nach Schönbein giebt es wahrscheinlich noch eine dritte Modification des Sauerstoffs, welche bis jetzt noch nicht im freien Zustande dargestellt ist, nach seiner Ansicht aber in manchen Superoxyden und zwar in den von ihm als Antozonide bezeichneten (s. unter Superoxyden) enthalten ist. Diese Sauerstoffmodification bezeichnet er daher als Antozon, und sie kann, nach ihm, als positiv-activer Sauerstoff ($\overset{o}{\oplus}$) bezeichnet werden, wenn man den Ozonsauerstoff als negativ-activen Sauerstoff ($\overset{o}{\ominus}$) bezeichnet. Wenn bei gleichzeitiger Zersetzung von zwei Superoxyden verschiedener Gruppen, z. B. von Bleisuperoxyd oder Mangansäure, und von Wasserstoff- oder Bariumhyperoxyd, sich äquivalente Mengen Ozon (aus den erstgenannten Oxyden) und Antozon (aus den letztbezeichneten Hyperoxyden) entwickeln, so wird nur gewöhnlicher oder sogenannter inactiver Sauerstoff erhalten, eine Thatsache, die, nach Schönbein, wahrscheinlich darin begründet ist, dass gleiche Aequivalente von elektronegativem Ozon sich mit positivactiven Antozon zu elektrisch indifferentem gewöhnlichen Sauerstoff vereinigt haben, wie etwa die optisch indifferente Traubensäure aus rechtsdrehender Weinsäure und aus linksdrehender Antiweinsäure besteht.

Demnach hätten wir zwei active Modificationen des Sauerstoffs, das Ozon: $\overset{o}{\ominus}$, und das Antozon: $\overset{o}{\oplus}$; und den durch Vereinigung beider entstandenen gewöhnlichen oder elektromotorisch indifferenten Sauerstoff: O. Schönbein nimmt übrigens nicht an, dass der negativ-active Sauerstoff und der positiv-active absolute Gegensätze bilden, sondern er hält die Zustandsunterschiede des Sauerstoffs für relative, so dass sich unter passenden Umständen der positiv-active Sauerstoff in Ozon (negativ-activen) und dieser umgekehrt in jenen überführen lasse. Die interessanten Versuche von Schönbein [3] hierüber verdienen die grösste Aufmerksamkeit und das sorgfältigste Studium, besonders da sie geeignet sind, in manche sogenannte katalytische Erscheinungen, z. B. die gegenseitige und gleichzeitige Zersetzung mancher Hyperoxyde mit Wasserstoffhyperoxyd (s. d. A.), etwas bessere Einsicht als bisher zu gestatten. *Fe.*

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXIII, S. 113. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXII, S. 506. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVIII, S. 157.

Sauerstoff, activer s. Sauerstoff, ozonisirter.

Sauerstoff [1]), gewöhnlicher oder inactiver, Sauerstoffgas, Säureerzeugender Stoff, *Oxygène*, *Oxygenium*, *Gas oxygène*, *Gas oxygenium* (Lavoisier); Lebensluft (Condorcet); reine Luft, Feuerluft (Scheele); dephlogistisirte Luft (Priestley). Der Name *Oxygène*, *Oxygenium* ist gebildet aus οξυσ, sauer, und γεννααω, ich erzeuge, wegen der Fähigkeit dieses Elementes, mit mehreren anderen Stoffen Säuren zu erzeugen. Einfacher, zu den Metalloiden gehöriger Stoff. Chemisches Zeichen: O; Aequivalent = 8 oder 100; Aequivalentvolumen: 1.

Man hielt bis gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts die atmosphärische Luft für eine einfache Materie, bis Priestley, Scheele und Lavoisier bewiesen, dass dieselbe der Hauptsache nach aus Stickstoff und Sauerstoff bestehe, indem es den beiden ersteren Chemikern gelang, den Sauerstoff mit seinen charakteristischen Eigenschaften zu isoliren. Priestley erkannte zuerst im August 1774 den Sauerstoff als einen eigenthümlichen Stoff, erhalten durch Erhitzen des rothen Quecksilberoxyds. Ungefähr ein Jahr später entdeckte auch Scheele, ganz und gar unabhängig von der Entdeckung Priestley's und ohne von derselben etwas zu wissen, den Sauerstoff. Man erhält diesen Körper, nach Scheele, durch Erhitzen der Oxyde edler Metalle, so wie des Salpeters und Braunsteins. Schon früher hatten Hales 1727 den Sauerstoff aus Mennige, Priestley aus Salpeter (1771) und Bayer 1774

---

[1]) Literatur: Priestley: experim. and observat. on differ. kinds of air. London. 1775 — 1777; Experim. and observat. relating to various branches of natural Philosophy. London 1779, T. I, p. 192. — Scheele, Abhandlung von der Luft und dem Feuer; Upsala und Leipzig 1777; — Neue Bemerkungen: Crell. Annal. 1785, Bd. II, S. 229 u. 291; Lavoisier in Crells chem. Journ. Bd. IV, S. 140; Bd. V. S. 125. — Crell. chem. Annal. 1786, Bd. I, S. 33 u. 136; 1788, Bd. I, S. 354, 441, 528, 550 u. 552; Bd. II, S. 55, 262, 431 u. 433; 1789, Bd. I, S. 145, 162, 260 u. 323; Bd. II, S. 68, 145 u. 433; 1790, Bd. I, S. 69 u. 518; 1791, Bd. I, S. 71; System der antiphlogistischen Chemie, übers. von Hermbstädt, 1792, Bd. I, S. 29 bis 122; Berzelius, über die elektrochem. Verbrennungstheorie, Schweigg. Journ. Bd. VI, S. 119; Grotthus: über Verbrennung, Gilbert's Annal. Bd. XXXIII, S. 212; Schweigg. Journ. Bd. IV, S. 238; Gilbert's Annal. Bd. LVIII, S. 345, Bd. LXIX, S. 241. — H. Davy, über die Flamme, Schweigg. Journ. Bd. XX, S. 134 u. 175; Gilb. Annal. Bd. LVI, S. 113 u. 225. — Walden, über die Flamme, Phil. Magaz., T. XIII, p. 86; Journ. f. prakt. Chem., Bd. XV, S. 223. — Einleitung der Verbrennung durch Platin u. s. w.; Erman, Abhandl. d. Akad. d. Wissenschaf. in Berlin f. 1818 u. 1819, S. 368. — Döbereiner, Schweigg. Journ. Bd. XXXIV, S. 91; Bd. XXXVIII, S. 321; Bd. XXXIX, S. 159; Bd. XXLII, S. 60; Bd. LXIII, S. 465. — Karsten's Archiv, Bd. II, S. 225. — Ferner: Ueber neu entdeckte höchst merkwürdige Eigenschaften des Platins u. s. w., Jena 1823. — Dulong u. Thénard, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XXIII, p. 440; T. XXIV, p. 380 — Pleischl, Schweigg. Journ. Bd. XXXIX, S. 142, 201 u. 354. — C. G. Gmelin, Schweig. Journ. Bd. XXXVIII, S. 315. — Pfaff, Schweigg. Journ. Bd. XL, S. 1. — Dana, Sill. amer. Journ. T. VIII, p. 198; Schweigg. Journ. Bd. XLIII, S. 330. — Schweigger, Schweigg. Journ. Bd. XXXIX, S. 223; Bd. XL, S. 10 u. 237. — Kamarsch, Gilb. Annal. Bd. LXXV, S. 83. — Chladni, Gilb. Annal. Bd. LXI, S. 346; Bd. LXXV, S. 98. — Wöhler, Berzelius 4ter Jahresber. S. 69. — Turner, W.: Phil. Journ. T. XI, p. 99; T. XII, p. 311. — W. Henry, Annal. Phil. T. XXI. p. 364; T. XXV, p. 416. — W. Charles Henry: Phil. Magaz. T. VI, p. 354; Journ. f. prakt. Chem. Bd. V, S. 109; Bd. IX, S. 347. — Graham: N. Quart. Journ. of Science, T. VI, p. 354. — Faraday: Annal. d. Phys. Bd. XXXIII, S. 149. — De la Rive u. Marcet, Annal. d. Phys. Bd. XLVI, S. 489 u. 492; Bd. LIV, S. 386 u. 397.

aus Quecksilberoxyd entwickelt, ohne indessen seine Eigenthümlichkeit erkannt zu haben. Die Darstellung des Sauerstoffs durch Erhitzen des chlorsauren Kalis wurde zuerst von Berthollet 1785 angegeben. Die theoretischen Ansichten über das Sauerstoffgas waren in der ersten Zeit nach der Entdeckung desselben äusserst unklar und verworren. Priestley glaubte als Anhänger der Phlogistontheorie, das Sauerstoffgas enthalte weniger Phlogiston, als die atmosphärische Luft; bei dem Verbrennen und Athmen nehme es Phlogiston auf und verwandle sich dadurch bald in Stickgas, bald in Kohlensäure, beides Substanzen, welche man damals für Verbindungen aus Sauerstoff und Phlogiston hielt. Auf der anderen Seite dagegen meinte er auch wieder, das Sauerstoffgas sei entstanden durch Vereinigung eines erdartigen Körpers mit Salpetersäure und wenig Phlogiston, oder es bestehe aus Salpetersäure, die durch Wärmestoff oder dergleichen umgeändert sei; oder es enthalte etwas Phlogiston, eine vielleicht eisenartige Erde und ein Element, welches sowohl in der Salpeter- als in der Schwefelsäure enthalten sei; schliesslich verwarf er diese sämmtlichen verschiedenen Ansichten. — Scheele hielt anfangs das Sauerstoffgas für einen Bestandtheil der Wärme, zugleich aber glaubte er auch, es sei zusammengesetzt aus einem sauren Princip und Phlogiston; wenn nun ein Körper verbrennt, so vereinigte sich nach seiner Ansicht alles hinzutretende Sauerstoffgas mit dem aus dem brennenden Körper entweichenden Phlogiston zu Wärme. Später, nachdem schon Lavoisier die Phlogistontheorie durch seine Fundamentalversuche gestürzt hatte, änderte Scheele seine Ansicht dahin ab, dass er nun in dem Sauerstoffgas auch Wasser als constituirenden Bestandtheil annahm, welches bei dem Verbrennen und dem Verkalken an die verbrennlichen Körper trete. — Nach Bergmann's erster Ansicht über das Sauerstoffgas besteht dasselbe aus fixer Luft und einem unbekannten Elemente, welches grosse Neigung habe, sich mit Phlogiston zu verbinden; wenn daher ein Körper verbrenne, so trete das Phlogiston aus diesem verbrennlichen Körper heraus und an dieses Element, so dass dann schliesslich nur die fixe Luft (Kohlensäure) übrig bleibe, deren Auftreten bei dem Verbrennungsprocesse man allerdings beobachtet hatte. Später kam er zu der höchst sonderbaren Vorstellung, dass Licht, Wärme, Sauerstoffgas, fixe Luft, Stickgas und Salpetergas nur Verbindungen des Phlogistons mit Salpetersäure in verschiedenen Verhältnissen seien. Durch Vereinigung der Salpetersäure mit wenig Phlogiston entsteht alsdann das Salpetergas; bei mehr Phlogiston und innigerer Vereinigung resultirt die fixe Luft, aus dieser entsteht durch Aufnahme von noch mehr Phlogiston das Stickgas, und aus diesem durch weiteren Zutritt von Phlogiston das Sauerstoffgas, welches dann endlich in Verbindung mit noch mehr Phlogiston Wärme und Licht bildet. Alle diese und noch eine Menge anderer verschiedener Ansichten wurden indess verlassen, seit Lavoisier seine unsterblichen Untersuchungen über das Sauerstoffgas geführt und gezeigt hatte, dass dasselbe ein besonderer, für einfach zu haltender Körper sei. Lavoisier zeigte, dass die Verbrennung der Körper eine Verbindung derselben mit dem Sauerstoff sei, und gründete hierauf eine neue, einfache und jetzt noch giltige Verbrennungstheorie, die antiphlogistische Theorie, durch welche die von Becher und Stahl gegründete Phlogistontheorie, nach welcher die Körper beim Verbrennen nichts aufnehmen, sondern eine hypothetische Materie, das

Phlogiston, verlieren sollten, gestürzt wurde. Durch H. Davy's Forschungen wurden die Kenntnisse über die Natur des Verbrennungsprocesses und vorzüglich der Flamme bedeutend erweitert. E. Davy's Entdeckung eines Platinpräparats, welches bei gewöhnlicher Temperatur die Verbrennung des Weingeistes veranlasst, und eine ähnliche Beobachtung von Ermann führten Doebereiner zu der Entdeckung, dass fein zertheiltes Platin schon bei gewöhnlicher Temperatur die Verbrennung einiger gasförmigen Stoffe veranlasst.

Der Sauerstoff findet sich überall und in ausserordentlicher Menge in der Natur verbreitet und ist wohl von allen Elementen das in grösster Menge vorkommende; nirgends aber findet sich derselbe isolirt, sondern stets entweder mit anderen Gasarten gemengt oder mit anderen Elementen chemisch verbunden. Der Sauerstoff ist ein wesentlicher Bestandtheil der atmosphärischen Luft und bildet etwa $^1/_5$ derselben dem Volumen nach, oder 0,23 dem Gewichte nach; er ist ferner ein Bestandtheil des Wassers, und findet sich darin chemisch gebunden an Wasserstoff, und zwar enthält das Wasser $^8/_9$ Sauerstoff. Er macht ferner einen Bestandtheil der Gebirgsarten und Erden aus, aus denen unsere feste Erdrinde besteht, und findet sich endlich, mit sehr wenigen Ausnahmen, in den organischen Verbindungen des Pflanzen- und Thierreiches.

Obgleich die atmosphärische Luft mehr als eine Trillion Kilogramm Sauerstoff, und zwar nur als mechanischen Gemengtheil enthält, so hat doch erst Boussingault in neuerer Zeit ein etwas weniger kostspieliges doch immer umständliches Verfahren (s. S. 260) mitgetheilt, wonach man den Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft in grösseren Quantitäten gewinnen kann. Die Schwierigkeit der Isolirung des Sauerstoffs aus der atmosphärischen Luft liegt darin, dass es bis jetzt noch an einem Mittel fehlt, den Stickstoff daraus zu beseitigen, so dass reines Sauerstoffgas zurückbliebe, während man umgekehrt den Sauerstoff selbst aus der Luft mit grosser Leichtigkeit fortschaffen kann, so dass der Stickstoff zurückbleibt. Man bedient sich daher bis jetzt noch zur Darstellung des reinen Sauerstoffgases solcher Sauerstoffverbindungen, aus denen der Sauerstoff entweder unter dem alleinigen Einflusse einer höheren Temperatur, oder unter gleichzeitiger Mitwirkung von Schwefelsäure in Freiheit gesetzt werden kann.

Am besten eignet sich zur Darstellung des Sauerstoffs das chlorsaure Kali, welches beim Erhitzen die ganze, bedeutende Menge jenes Gases entlässt; es liefert das Gas sehr rein und steht jetzt so niedrig im Preise, dass es selbst zur Darstellung grösserer Mengen des Sauerstoffs benutzt werden kann. Man erhitzt das Salz in einer Glasretorte mit Gasleitungsrohr, welche, nach Buchholz, nur zu $^1/_{16}$ damit angefüllt wird, weil es sich in der Nähe des Schmelzpunktes stark aufbläht, über Kohlen oder einer Weingeistlampe; hierbei schmilzt das Salz, verwandelt sich zuerst in überchlorsaures und chlorigsaures Kali, welches letztere Salz bei seiner sofortigen Zersetzung eine mässige Sauerstoffentwickelung veranlasst. Bei fortgesetztem Erhitzen und gesteigerter Temperatur nimmt das im ersten Stadium dünnflüssige Liquidum eine zähe Consistenz an, schäumt sehr stark auf, und nun beginnt eine sehr heftige und rasche Sauerstoffgasentwickelung. Man darf wegen dieser heftigen Reaction die Retorte jedenfalls nur höchstens bis zur Hälfte mit dem Salze anfüllen. Wenn endlich bei gesteigerter Temperatur

nach längerem, anhaltendem Erhitzen keine Gasentwickelung mehr stattfindet, so hat das chlorsaure Kali sämmtlichen Sauerstoff verloren, sodass der Rückstand in der Retorte nur noch aus Chlorkalium besteht. 100 Grm. chlorsaures Kali liefern ungefähr 39,1 Grm. oder 27,8 Liter Sauerstoffgas (von 0⁰ C. und 760^{mm}). Die Zersetzung des chlorsauren Kalis wird wesentlich erleichtert und beschleunigt, und findet schon bei einer sehr mässigen Temperatur statt, wenn man dem Salze eine geringe Menge fein gepulverten Braunstein oder Eisenoxyd u. s. w. beimischt. Das Gemenge giebt schon bei geringer Erhitzung einen lebhaften Strom von Sauerstoffgas; alsbald beginnt an einer Stelle ein Erglühen der Masse, welches sich mit solcher Schnelligkeit durch das ganze Gemenge verbreitet, dass die Zersetzung in einigen Minuten beendigt ist. Der Braunstein und das Eisenoxyd selbst erleiden dabei keine Veränderung und wirken demnach nur als Contactsubstanzen. Das auf diese Weise dargestellte Gas ist jedoch selten ganz rein, sondern enthält namentlich beim Anfang der Entwickelung häufig Chlor beigemengt, von Spuren unterchlorigsauren Kalis herrührend; ferner ist dasselbe leicht durch Kohlensäure verunreinigt, da der Braunstein oft mit kohlenhaltigen Theilchen vermischt ist, welche durch den freien Sauerstoff zu Kohlensäure oxydirt werden. Eine Verunreinigung des Braunsteins durch organische Substanzen muss sehr sorgfältig vermieden werden, da durch dieselbe leicht Explosionen bewirkt werden können. Wenn indessen die obigen geringen Verunreinigungen für den besonderen Zweck ohne Nachtheil sind, so verdient diese Methode vor allen übrigen den Vorzug. — Gerding[1]) empfiehlt zur Entwickelung von Sauerstoffgas eine der gewünschten Menge Sauerstoffgas entsprechende Quantität chlorsaures Kali mit einer beliebigen Menge Kupferoxyd oder Braunstein in einer $2^1/_2$ bis 3′ langen und 0,6 bis 0,9″ weiten Verbrennungsröhre mit Gasleitungsrohr zu erhitzen. Bei der Füllung der Röhre hat man darauf zu achten, dass bis zur Mitte des Durchmessers ein leerer Canal bleibt.

Man erhält das Sauerstoffgas ferner, nach Priestley, durch Erhitzen des Quecksilberoxyds; da die Zersetzung des letzteren erst bei ziemlich hoher Temperatur stattfindet, so muss man hierzu eine Retorte von schwerschmelzbarem Glase anwenden. Um die gleichzeitig mit dem Sauerstoffgase übergehenden Quecksilberdämpfe zu condensiren und das Quecksilber abzuscheiden, giebt man dem Apparate zweckmässig eine solche Einrichtung, dass man mit dem Retortenhalse eine doppelt tubulirte Vorlage verbindet, in welcher sich sämmtliches Quecksilber ansammelt, während durch die mit der Vorlage verbundene Gasleitungsröhre das Sauerstoffgas entweicht. Noch zweckmässiger ist es jedenfalls, wenn man die Retorte durch eine etwa 8 Zoll lange Verbrennungsröhre ersetzt, welche man zur Hälfte mit dem Quecksilberoxyde anfüllt und in einem Verbrennungsofen wie bei einer Elementaranalyse erhitzt. — Das hierbei erhaltene Sauerstoffgas kann, wenn das Quecksilberoxyd Salpetersäure enthielt, durch Dämpfe von Untersalpetersäure verunreinigt sein. Aus reinem Quecksilberoxyd erhält man 7,4 Proc. Sauerstoff.

Eine andere Methode der Darstellung von Sauerstoffgas gründet sich auf das Verhalten des Manganhyperoxyds, welches mehr oder weniger rein als Braunstein im Handel vorkommt, in höherer Temperatur,

[1]) Archiv d. Pharm. Bd. LXXXVII, S. 9; Chem. Centralbl. 1856, S. 590.

indem er bei Rothglühhitze einen Theil seines Sauerstoffgehalts abgiebt, so dass die intermediäre Verbindung: Manganoxyduloxyd, $Mn_3 O_4$, zurückbleibt. Am geeignetsten zur Sauerstoffbereitung ist der reine Pyrolusit, $Mn O_2$; 3 Aeq. desselben zerfallen in zurückbleibendes Manganoxyduloxyd und 2 Aeq. Sauerstoff (12,3 Proc.), welche entweichen: $3 Mn O_2 = Mn_3 O_4 + O_2$. Man füllt zu dem Ende eine gusseiserne oder schmiedeeiserne Flasche (man kann hierzu die Flaschen benutzen, in denen das Quecksilber versandt wird) zur Hälfte mit grobem Braunsteinpulver oder, was noch viel besser ist, mit kleinen, ganzen Stückchen von Braunstein (da das Pulver, besonders wenn es nicht ganz trocken ist, sich leicht aufbläht, und so die Flasche und Gasleitungsröhre ganz ausfüllt, wodurch ein Zerspringen der Flasche veranlasst werden kann), legt die Flasche zwischen Ziegelsteine über einen Rost oder in einen gut ziehenden Ofen, steckt in den Hals derselben einen durch Einschleifen passend gemachten Flintenlauf, verschmiert denselben luftdicht durch einen Lehmkitt, und verbindet ihn mit einer Gasleitungsröhre. Da der Braunstein des Handels meistens Wasser, kohlensaure Salze, auch wohl organische Substanzen enthält, so entweichen zuerst beim Erhitzen des Gefässes Wasserdämpfe und Kohlensäure. Es ist daher rathsam, das Wasser, über welchem man das so dargestellte Sauerstoffgas auffangen will, mit etwas Kalkmilch oder Kalilauge zur Absorption der Kohlensäure zu versetzen. 1000 Grm. reines Manganhyperoxyd geben 122,3 Grm. oder 85,5 Liter Sauerstoffgas; aus 1000 Grm. besten käuflichen Braunsteins werden also etwa 65 bis 80 Liter des Gases erhalten werden. — Irdene Retorten sind zu dieser Darstellung ganz und gar verwerflich, weil sie entweder schon in der Kälte porös sind, oder es in der Glühhitze werden, so dass das Sauerstoffgas durch die Poren entweicht und dagegen Kohlensäure und Stickstoff eintritt.

Der Braunstein kann auch noch auf andere als die eben beschriebene Methode zur Darstellung des Sauerstoffgases benutzt werden, indem man denselben mit seinem gleichen Gewichte concentrirter Schwefelsäure erhitzt. Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung: $Mn O_2 + H O . S O_3 = Mn O . S O_3 + H O + O$; während man also durch Glühen des Manganhyperoxyds nur $^1/_3$ seines Sauerstoffs erhält, gewinnt man auf diese Weise die Hälfte desselben. Ein Kilogrm. reines Manganhyperoxyd giebt 183,5 Grm. oder 128 Liter Sauerstoffgas; guter Braunstein giebt daher etwa 100 bis 120 Liter. Man übergiesst den grob gepulverten Braunstein in einem Kolben oder in einer Retorte mit concentrirter englischer Schwefelsäure, so dass das Ganze höchstens die Hälfte des Gefässes erfüllt; erst nachdem man durch anhaltendes Schütteln das Pulver vollständig mit dem Vitriolöl gemengt hat, wird das Erhitzen vorgenommen. Bei kleineren Gefässen geschieht dies auf der Berzelius'schen Lampe, grössere dagegen stellt man auf einen Dreifuss in den oberen Theil eines Windofens und giebt anfangs nur gelindes Feuer, welches indess allmälig bis zum Glühen des untern Theils der Retorte oder des Kolbens vermehrt wird. Das Gefäss wird fast immer, noch ehe die Zersetzung vollendet ist, durch das sich auf dem Boden festsetzende und wahrscheinlich in der Mitte sich stärker ausdehnende schwefelsaure Manganoxydul zersprengt, weshalb diese Methode nicht ganz so vortheilhaft ist, als sie nach der Berechnung erscheint. Eisengefässe dürfen nicht angewendet werden. — Ein sehr zweckmässiger

und wohlfeiler Apparat für diese Darstellungsweise, wenn nicht zu grosse Quantitäten von Braunstein verwendet werden, ist eine mit einer Gasleitungsröhre versehene Florentiner Flasche, welche man über der Argand'schen Lampe in einem kleinen mit Sand gefüllten eisernen Becken erhitzt. — Das auf diese Weise dargestellte Sauerstoffgas wird ebenfalls am besten über mit Kalkmilch oder Kalilauge versetztem Wasser aufgefangen, um es von der Kohlensäure und dem Chlor zu befreien, welches letztere von einem Gehalte des Braunsteins an Chlorcalcium oder der Schwefelsäure an Chlorwasserstoffsäure herrührt (Vogel).

Man erhält Sauerstoffgas ferner durch Erhitzen von 3 Thln. zweifach-chromsaurem Kali mit 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure in einer Retorte oder einem Kolben mit Gasleitungsrohr über der Spirituslampe. Das Sauerstoffgas entwickelt sich in einem stetigen, leicht zu regulirenden Strome und im Rückstande bleibt ein Gemenge aus schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Chromoxyd (Balmain[1]). Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung: $KO . 2 Cr O_3 + 4 S O_3 = KO . S O_3 + Cr_2 O_3 . 3 S O_3 + O_3$; bei vollständiger Zersetzung erhält man aus 1000 Grm. chromsaurem Kali 162,7 Grm. oder 113,7 Liter Gas.

Auch durch Glühen des Salpeters in Glasretorten oder besser in einer schmiedeeisernen Flasche wird Sauerstoffgas erhalten; dasselbe ist jedoch nur ganz zu Anfang rein, später aber sehr verunreinigt durch andere Gase, besonders Stickgas wesshalb man diese Methode auch jetzt nicht mehr anwendet, während sie früher sehr verbreitet war. Der Salpeter verwandelt sich, über seinen Schmelzpunkt hinaus erhitzt, zuerst in salpetrigsaures Kali, unter Abgabe von 2 Aeq. Sauerstoff: $KO . \text{Ŋ} O_5 = KO . \text{Ŋ} O_3 + O_2$. Bei gesteigerter Temperatur wird später auch das salpetrigsaure Kali zersetzt, und entwickelt ein Gemenge von Stickgas und Sauerstoffgas.

Boussingault[2]) hat ein Verfahren angegeben, um das Sauerstoffgas aus der atmosphärischen Luft rein darzustellen, welches sich auf die Fähigkeit des Aetzbaryts gründet, bei dunkler Rothglühhitze aus darüber geleiteter atmosphärischer Luft den Sauerstoff aufzunehmen, unter Bildung von Bariumsuperoxyd, und auf die Eigenschaft des letzteren, in stärkerer Glühhitze wieder in Aetzbaryt und freien Sauerstoff zu zerfallen. Zu dem Ende füllt man eine Porzellanröhre oder Glasröhre von schwerschmelzbarem Glas mit groben Stücken von Aetzbaryt, erhitzt dieselbe in einem Verbrennungsofen zum Dunkelrothglühen und leitet alsdann mittelst eines Aspirators einen Strom von trockner, kohlensäurefreier atmosphärischer Luft so lange darüber, bis die Sauerstoffabsorption beendigt ist. Alsdann verbindet man die Porcellanröhre mit einem Gasometer und verstärkt die Hitze bis zum Hellkirschrothglühen, wobei Sauerstoffgas in das Gasometer einströmt. Lässt man, nachdem die Sauerstoffentwickelung aufhört, das Feuer schwächer werden und verbindet die Röhre zum Einsaugen der Luft wieder mit dem Aspirator, so absorbirt der Baryt abermals eine neue Menge Sauerstoff. Ist der Baryt rein, so kann man diese Operation beliebig oft wiederholen; enthält er aber, wie dies oft der Fall ist, Kieselsäure und Thonerde, so sintert

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXVIII, S. 171. — [2]) Compt. rend. T. XXXII, p. 261 u. 821; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXX, S. 230.

er bald zusammen und wird zur Sauerstoffabsorption unbrauchbar. Bei Anwendung von 25 Grm. reinem Aetzbaryt erhielt Boussingault in elf Operationen jedesmal nahezu $1^3/_4$ Liter Sauerstoffgas. — Anstatt des Aetzbaryts kann man auch Barythydrat anwenden, da dieses, nach Boussingault, in einem raschen Luftstrome bei dunklem Rothglühen sehr bald seinen Wassergehalt vollständig verliert. — Man kann hiernach, wie Boussingault gezeigt hat, das obige Verfahren dahin abändern, dass man Barythydrat, welches zur Vermeidung des Schmelzens und zur feinern Vertheilung mit Kalkhydrat oder Magnesia gemengt ist, in die Porcellanröhre bringt, darin durch zwei Asbestpfropfen in seiner Lage erhält, und bei dunkler Rothglühhitze einen raschen Strom atmosphärischer Luft darüber gehen lässt, wobei sich das Barythydrat zuerst in Aetzbaryt und dann in Bariumsuperoxyd verwandelt. Verbindet man alsdann die Röhre mit dem Gasometer und lässt einen Strom von Wasserdampf hindurchstreichen, so verwandelt sich das Bariumsuperoxyd wieder in Barythydrat, während Sauerstoffgas in das Gasometer entweicht. Ueber das gebildete Barythydrat lässt man wieder einen Strom atmosphärischer Luft streichen u. s. w.

Der Sauerstoff ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas; sein specif. Gewicht ist etwas höher als das der atmosphärischen Luft, es beträgt 1,1057 (Dumas u. Boussingault), 1,10563 (Regnault). 1 Liter Sauerstoffgas von 0^0 und 760^{mm} wiegt 1,43028 Grm. Das Sauerstoffgas gehört zu den permanenten Gasen, denn es ist bis jetzt noch in keiner Weise gelungen, dasselbe in einen andern Aggregatzustand überzuführen. Natterer [1]) hat bei seinen Versuchen über Verdichtung von Gasen gefunden, dass Sauerstoffgas nur bis zu einem Druck von 1350 Atmosphären verdichtet werden konnte, indem sich bei höherem Druck das Oel, womit das Ventilleder befeuchtet war, entzündete. Gleichzeitig fand er den Stahl im Inneren des Apparates in Folge einer Oxydation blau angelaufen. In lufthaltigem Wasser ist Sauerstoff so gut wie unlöslich, dagegen lösen 100 Volumen luftfreies, frisch ausgekochtes Wasser 4,6 Volumen Sauerstoffgas auf. Das reine Sauerstoffgas unterhält und befördert auf ausgezeichnete Weise die Verbrennung aller brennbaren Körper; diese verbrennen darin mit weit stärkerem Glanze als in atmosphärischer Luft. Ein glimmender Holzspan und glimmender Zunder verbrennen darin mit lebhafter Flamme, eine glühende Kohle mit Funkensprühen; angezündeter Schwefel verbrennt in dem Sauerstoffgase lebhaft mit blaurother Flamme, Phosphor und namentlich Magnesium mit blendendem sonnenähnlichem Lichte, glühender Eisendraht oder eine glühende Stahlfeder unter dem lebhaftesten Funkensprühen. Auch der Athmungsprocess geht in reinem Sauerstoffgase viel lebhafter und rascher von Statten, als in atmosphärischer Luft; Thiere sollen in diesem Gase länger leben, als in einem gleichen Volumen Luft eingeschlossen.

Der Sauerstoff ist im Stande, sich mit allen übrigen Elementen zu verbinden; nur mit dem Fluor ist bis jetzt noch keine Verbindung dargestellt worden. Man nennt im Allgemeinen den Process der chemischen Vereinigung des Sauerstoffs mit anderen Elementen Oxydation oder Verbrennung. Die durch diese Vereinigung entstehenden binä-

---

[1]) Sitzungsber. d. math. natur. Classe d. Kaiserl. Akad. d. Wissenschaft, Novemberheft 1850 u. Februarheft 1854.

ren Verbindungen führen den allgemeinen Namen Oxyde, welche man eintheilt in Sauerstoffsäuren, Sauerstoffbasen (Oxyde insbesondere) und indifferente Sauerstoffverbindungen (indifferente Oxyde und Salze). Die indifferenten Oxyde zeigen weder den Charakter der Sauerstoffsäuren noch der Sauerstoffbasen; viele derselben gehen jedoch durch Aufnahme von Sauerstoff in erstere, durch Abgabe von Sauerstoff in letztere über. Die Sauerstoffsalze sind das Resultat der chemischen Vereinigung einer Sauerstoffsäure und einer Sauerstoffbase.

Die meisten Elemente verbinden sich mit Sauerstoff in mehr als einem Verhältnisse, sie haben mehrere Oxydationsstufen; auf 1 Aeq. des brennbaren Elements kommen 1, 2, 3, 4, 5 oder 7 Aeq. Sauerstoff, oder auf 2 Aeq. des ersteren 3 oder 5 oder 7 Aeq. des letzteren, zuweilen auf 3 Aeq. des ersteren 4 oder 5 Aeq. Sauerstoff. Der Sauerstoff bildet mit einem und demselben Elemente oft mehrere Säuren oder mehrere Basen, oder auch selbst beide Classen von Verbindungen. Die Säuren enthalten gewöhnlich mehr als 1 Aeq. Sauerstoff auf 1 Aeq. des anderen Elements; sie entstehen vorzugsweise durch Oxydation der Metalloide; indessen tragen doch auch die höheren Oxydationsstufen vieler Metalle den Charakter der Säuren. Bildet dasselbe Element mit verschiedenen Mengen von Sauerstoff verschiedene Säuren, so ist unter diesen immer die sauerstoffreichere Säure die stärkere. Sauerstoffbasen bildet der Sauerstoff nur mit den Metallen; selten beträgt die Anzahl derselben bei einem und demselben Metalle mehr als zwei. Die indifferenten Oxyde endlich gehen keine oder nur sehr wenige und lose Verbindungen mit anderen Körpern ein; man theilt sie ein in Suboxyde, welche sich bei Aufnahme von mehr Sauerstoff in Basen oder Säuren verwandeln, und in Superoxyde oder Hyperoxyde, von denen einige durch Aufnahme von Sauerstoff in Säuren übergehen (s. übrigens den Art. Nomenclatur Bd. V, S. 596).

Die meisten Elemente, und vorzugsweise die elektropositiveren, haben zu keinem andern Körper eine so grosse Verwandtschaft, wie zum Sauerstoff, und die chemische Vereinigung des letzteren mit denselben ist in allen Fällen von einer Wärmeentwickelung, in einigen auch von einer Lichterscheinung begleitet. Erfolgt die Vereinigung eines Körpers mit Sauerstoff langsam, das heisst, verbinden sich in einer bestimmten Zeit nur geringe Mengen der beiden Körper, so lässt sich keine oder nur eine unbedeutende Temperaturerhöhung wahrnehmen, weil das geringe Quantum Wärme, welches in einer gewissen Zeit frei wird, von der Umgebung mehr oder weniger abgeleitet wird. Erfolgt dagegen jene Vereinigung sehr rasch, verbinden sich also in einer bestimmten Zeit beträchtliche Mengen der beiden Körper, so kann die Temperatur dadurch so hoch gesteigert werden, dass der sich oxydirende Körper sowie das Oxydationsproduct erglühen, oder unter Umständen mit Flamme brennen. Ein Körper, welcher sich unter Licht- und Feuererscheinung mit Sauerstoff verbindet, wird ein brennbarer Körper genannt; der Sauerstoff heisst dann der zündende Stoff. Die dem Sauerstoffe ähnlichsten Elemente, wie Chlor, Jod, Brom, Fluor, Stickstoff, zeigen nur geringe Affinität zu demselben; sie verbinden sich nur schwierig damit.

Die Verbindung des Sauerstoffs mit anderen Körpern erfolgt nicht immer, sogar in den wenigsten Fällen, durch blosse Berührung beider; sehr oft wird dieselbe erst durch Wärme, Licht, Elektricität, Compres-

sion oder Ausdehnung, oder durch Berührung mit Platin und einigen anderen Metallen, oder mit einer bereits im Oxydationsprocesse befindlichen Materie veranlasst. — Das Vereinigungsbestreben der Körper zum Sauerstoff wird durch Erhitzung desselben sehr erhöht, und zeigt sich fast stets nur erst in höherer Temperatur. Die Temperatur, welche erforderlich ist, um die Verbindung einzuleiten, heisst die Entzündungstemperatur, und ist nicht allein verschieden bei verschiedenen Körpern, sondern auch je nachdem die Verbindung eine rasche oder langsame sein soll, bei einem und demselben Körper. Dies ist namentlich der Fall bei dem Phosphor; die langsame Oxydation findet schon bei gewöhnlicher Temperatur statt, während die rasche Verbrennung erst bei 60° C. erfolgt. Das Licht, welches sich häufig bei der raschen Oxydation zeigt, ist nur Folge der hohen Temperatur. Das Licht selbst veranlasst nur in wenigen Fällen die Verbindung des Sauerstoffs mit anderen Körpern; ob es jedoch hierbei als solches wirkt, oder in Folge der durch dasselbe hervorgerufenen Wärme oder durch Bildung von Ozon (s. d.), ist noch unentschieden. Auch sind die meisten durch Elektricität bewirkten Verbindungen des Sauerstoffs mit anderen Körpern der dabei entstehenden Temperaturerhöhung zuzuschreiben. Die Verbindung des Stickstoffs mit Sauerstoff dagegen erfolgt nur unter dem Einflusse der Elektricität. Nach Versuchen von Schönbein und Baumert ist der freie ozonisirte Sauerstoff im Stande, mit Ammoniak salpetersaures Ammoniumoxyd zu bilden. — Compression des Sauerstoffgases scheint bloss dann, wenn sie sehr rasch erfolgt, eine Verbrennung zu veranlassen; alsdann ist aber auch gleichzeitig wieder eine Wärmeentwickelung damit verbunden, so dass man nicht mit Bestimmtheit sagen kann, welchen Antheil die Compression allein an der Verbrennung hat. Nach Beobachtungen von Thénard[1]) entzündet sich Holz in reinem Sauerstoffgase unter gewöhnlichem Luftdrucke erst bei einer Temperatur von 350° C., unter einem Drucke von 2,6 Meter dagegen schon bei 252° C. und darunter. Auf der andern Seite aber weiss man auch, dass Phosphor in Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft die langsame Verbrennung bei einer um so niedrigeren Temperatur zeigt, je verdünnter jene Medien sind, und dass ferner ein Gemenge von Phosphorwasserstoffgas und Sauerstoffgas, welches sich bei gewöhnlichem Luftdrucke bei einer Temperatur von 116,7° C. entzündet, unter einem 15mal stärkeren Drucke sich bei 18° C. noch nicht entzündet, während die Entzündung schon bei 20° C. eintritt, wenn das in einer geneigten Glasröhre über Quecksilber befindliche Gemenge durch senkrechtes Stellen der Röhre ausgedehnt wird. — Ein Versuch von Döbereiner scheint sogar zu beweisen, dass eine Compression in manchen Fällen die Fortpflanzung der Entzündung erschwert; denn wenn man ein Gemenge von gleichen Volumen Sauerstoff-, Wasserstoff- und Stickgas in eine Verpuffungsröhre bringt, so wird dasselbe durch den elektrischen Funken jedesmal entzündet, wenn die Röhre unten offen oder mit Wasser abgesperrt ist, während dies nicht immer der Fall ist, wenn man die Röhre durch einen Stöpsel verschliesst. — Bei Gegenwart verschiedener fester Körper in einem Gemenge aus Sauerstoffgas und einem brennbaren Gase geht die Verbindung beider Gase an der Oberfläche der festen Körper schon bei niederer Temperatur vor sich. Die

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. T. XLIV, p. 181.

Temperatur des als Contactsubstanz wirkenden Körpers wird durch den Oxydationsprocess selbst gesteigert, so dass hierdurch der Verbrennungsprocess nicht bloss fortwährend unterhalten, sondern auch beschleunigt wird; die Temperatur kann selbst so hoch kommen, dass eine rasche Verbrennung erfolgt. Die Wirkung des festen Körpers ist im Allgemeinen um so energischer, eine je grössere Oberfläche derselbe darbietet. Platinblech, spiralförmig gewundener Platindraht, besonders aber Platinschwamm und Platinmohr sind in dieser Beziehung die kräftigsten Contactsubstanzen (s. übrigens Art. Platinschwamm, Platinschwarz und Platinfeuerzeug). Dieselbe Eigenschaft, wiewohl in geringerem Grade, zeigen ferner auch Palladium, Rhodium, Iridium, Osmium, Gold, Silber, Kobalt, Nickel, Kohle, Bimsstein, Porcellan, Glas, Bergkrystall und Flussspath. Ausserdem beobachtete Mahla, dass ein durch Fällung bereitetes geglühtes Gemenge von Eisenoxyd und Kupferoxyd, wenn man dasselbe erwärmt in einen Strom von Wasserstoffgas hält, darin glühend wird und in diesem Zustande bleibt. Nach Böttger [1]) wird ein lockerer Asbestdocht mit etwas Eisenoxyd bestreut beim Berühren des Dochtes einer eben ausgeblasenen Weingeistlampe in dem Alkoholdampf glühend, und bleibt glühend, so lange Alkoholdampf vorhanden ist. Fein gepulverter Braunstein so wie die Oxyde von Kobalt, Nickel, Zinn und Uran verhalten sich wie das Eisenoxyd. Fein vertheilte Metalle, wie Eisen (*Limatura ferri*), Kupfer- und Silberbronze, fein vertheiltes Gold zeigten diese Erscheinung nicht, so lange sie nicht Oxyd enthielten. — In manchen Fällen befähigt auch eine feinere mechanische Vertheilung die Körper, sich bei niedrigeren Temperaturen mit Sauerstoff zu verbinden, zu verbrennen; solche Körper führen den besonderen Namen der Pyrophore, wenn dabei ein Erglühen eintritt (s. den Art. Pyrophor).

So wie der Sauerstoff die wesentliche Bedingung des Verbrennungsprocesses im Allgemeinen ist, so ist er es auch insbesondere für den Athmungs- und Verwesungsprocess. Beim Athmen wird der Sauerstoff fortwährend von der Lunge aus der atmosphärischen Luft aufgenommen, um Kohlenstoff und Wasserstoff aus dem venösen Blut zu Kohlensäure und Wasser zu oxydiren, welche alsdann wieder ausgeathmet werden. Von dieser Verbrennung innerhalb des Organismus rührt zum grössten Theile die thierische Wärme her. — Das Verwesen der organischen Körper ist ebenfalls eine Oxydation, eine langsame Verbrennung der oxydirbaren Elemente desselben, des Kohlenstoffs und Wasserstoffs durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft.

Nicht bloss durch freien oder den atmosphärischen Sauerstoff werden Oxydationen bewirkt, sondern auch durch chemisch gebundenen Sauerstoff; denn es giebt manche Sauerstoffverbindungen, die mehr oder weniger leicht ihren Sauerstoffgehalt ganz oder theilweise an oxydirbare Körper abtreten, und deren man sich deshalb sehr häufig zur Oxydirung anderer Körper bedient. Die vorzüglichsten und am häufigsten angewendeten Oxydationsmittel sind die Salpetersäure und Chlorsäure, sowie deren Salze, einzelne Metalloxyde: Kupferoxyd, Uebermangansäure u. a. m.

In der Natur finden sich manche Sauerstoffverbindungen nutzbarer Metalle, bei denen es sich also darum handelt, letzteres aus seiner

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LX, S. 117.

Verbindung mit Sauerstoff abzuscheiden. Man nennt diese Abscheidung Reduction oder Desoxydation. Die hüttenmännische Gewinnung der Eisenerze, Zinkerze und Zinnerze beruht auf einer solchen Reduction. Es giebt gewisse Körper, welche sich wegen ihres ausserordentlich kräftigen Vereinigungsbestrebens zum Sauerstoff, besonders in hoher Temperatur, ganz besonders dazu eignen, manchen Sauerstoffverbindungen ihren Sauerstoffgehalt ganz oder theilweise zu entziehen; man nennt sie deshalb reducirende oder desoxydirende Körper. Hierher gehören vorzugsweise der Kohlenstoff und Wasserstoff, organische Körper sowie auch sehr viele Metalle, Schwefelwasserstoff, schweflige Säure u. s. w.

Man verwendet das reine Sauerstoffgas bis jetzt nur in den chemischen Laboratorien, so bei der Elementaranalyse organischer Körper zur Oxydation des Kohlenstoffs und Wasserstoffs, bei der Gasanalyse zur Verpuffung und Bestimmung des Wasserstoffs (s. Analyse, organische, Bd. I, S. 854 und Analyse, gasometrische, Bd. I, S. 930). Der allgemeineren Benutzung des Sauerstoffgases zu energischen Verbrennungen, um dadurch bedeutende Hitzgrade oder starkes Licht hervorzubringen, steht bis jetzt noch die Kostspieligkeit der Gewinnung des reinen Gases entgegen, da auch Boussingault's Methode viel zu umständlich und weniger leicht ausführbar ist.

Das sehr helle Licht, welches sich entwickelt, wenn man durch in reinem Sauerstoff verbrennenden Wasserstoff Kalk glühend macht, hat man zur Beleuchtung von mikroskopischen Objecten (bei dem Hydrogen-Oxygengas-Mikroskop), so wie bei den sogenannten *dissolving views* benutzt, zuweilen auch zu Signalen auf Leuchtthürmen u. s. w.

Die Menge des Sauerstoffs in Verbindungen wird in der Regel bei unorganischen Verbindungen durch Differenz oder bei bekannter Zusammensetzung durch Berechnung aus der Menge des damit verbunden gewesenen Radicals gefunden. Bei einigen Metalloxyden verfährt man indessen auch so, dass man eine abgewogene Menge derselben in eine Kugelröhre bringt, zum Rothglühen erhitzt, alsdann einen langsamen Strom trockenen Wasserstoffgases darüber leitet, und aus der gefundenen, durch ein Chlorcalciumrohr absorbirten Menge Wassers die des Sauerstoffes berechnet. Bei der Elementaranalyse wird der Gehalt der organischen Körper an Sauerstoff nur indirect bestimmt; das von v. Baumhauer vorgeschlagene Verfahren zur directen Bestimmung des Sauerstoffs ist wohl selten in Anwendung gekommen (vergl. Bd. I, S. 865). *Gr.*

Sauerstoff, ozonisirter, oder activer, elektrolytischer. Zeichen O_α oder $\mathring{O}$ oder $\mathring{\Theta}$. Ueber diesen interessanten, von Schönbein zuerst beobachteten Körper, nach der allgemeinen Annahme eine allotropische Modification des gewöhnlichen Sauerstoffs, sind seit der Bearbeitung des früheren Artikels (Ozon, Bd. V, S. 835) noch viele Arbeiten, namentlich wieder von Schönbein [1]), veröffentlicht, deren Resultate wir hier in der Kürze nachtragen wollen. Nach wiederholten Untersuchungen herrscht kein Zweifel darüber, dass das durch den elektri-

---

[1]) Literatur: Schönbein, in den Abhandlungen der naturw. Comm. der Akad. in München 1857, Bd. I, S. 175; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CII, S. 129; Bd. CIII, S. 157; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXV, S. 73; Pogg. Annal. Bd. C, S. 1.

schen Funken oder auf chemischem Wege erhaltene Ozon reiner Sauerstoff sei. Baumert hatte (s. Bd. V, S. 844) nach einer sehr sorgfältigen Untersuchung angenommen, dass das bei der Elektrolyse von Wasser sich entwickelnde Ozon ein Oxyd von Wasserstoff oder hydrogenige Säure HO_3 sei; Andrew's[1]) untersuchte das elektrolytisch entwickelte Ozon, indem er den ozonhaltenden Sauerstoff durch eine angesäuerte Jodkaliumlösung leitet; die Gewichtszunahme des Apparates ergab die Quantität des Ozons, und aus der Menge des aus dem Jodkalium abgeschiedenen Jods berechnet sich die Menge des darin enthaltenen Sauerstoffs; da beide Mengen übereinstimmten, und da er weiter bei der Umwandlung des Ozons in gewöhnlichen Sauerstoff durch Erhitzen kein Wasser erhielt, so schloss Andrews, dass auch das elektrolytische Ozon nur Sauerstoff sei. Baumert[2]) hält die Versuche von Andrews, wenigstens die ersten, wohl mit Recht nicht für schlagend, weil die von Ozon (Andrews hatte in 29 Liter elektrolytischen Sauerstoff 0,1179 Gran Ozon) abgeschiedene Jodmenge verschwindend klein war gegenüber der von dem gewöhnlichen Sauerstoff aus dem freien Jodwasserstoff ausgeschiedenen. Der Gegenstand verdient daher eine wiederholte Untersuchung.

Nach Andrew's und Tait's Angaben enthält das bei der Elektrolyse mit $^1/_8$ Schwefelsäurehydrat versetztem Wasser erhaltene Sauerstoffgas $^1/_{350}$ Ozon; das aus gleichen Volumen Wasser und Säurehydrat erhaltene Gas etwa doppelt so viel.

Schönbein bezeichnet das Ozon als negativ-activirten $\overset{\circ}{\Theta}$, früher als $\overset{\circ}{O}$. De la Rive spricht die Ansicht aus, dass der Ozonsauerstoff aus kleineren Molekülen bestehe als der gewöhnliche Sauerstoff, dessen grössere Moleküle daher weniger leicht geneigt seien, sich mit anderen Körpern zu verbinden, als dies bei den feineren Molekülen des Ozons der Fall sei, eine Ansicht für welche kein Beweis beizubringen ist.

Die Bildung von Ozon ist namentlich von Schönbein wiederholt untersucht worden.

Um ozonhaltendes Terpentinöl darzustellen, setzt man das Oel der Einwirkung der Luft unter Lichteinfluss aus; je vollständiger die Berührung mit Sauerstoff, je stärker das Licht, und je niedriger die Temperatur ist, desto ozonreicher wird das Oel; sonnenhelle kalte Wintertage sind daher am günstigsten.

Der Gehalt von Ozon stieg in sehr stark ozonisirtem Oel zuweilen auf 5,2 Proc., während es gewöhnlich nicht leicht mehr als 2 bis 2,5 Proc. enthält. Der Umstand, dass 5,2 Sauerstoff nahe 1 Aeq. desselben entspricht (berechnet 5,5 auf 1 Aeq. Terpentinöl $C_{20}H_{16}$), veranlasst Schönbein zu der Annahme, dass Terpentinöl das Ozon nach Aequivalentenverhältniss aufnehme; in Verbindung kann es mit dem Oel aber nicht getreten sein, sonst würde es wohl nicht so leicht auf andere Körper übergehen.

Zu den Körpern die bei Berührung den gewöhnlichen Sauerstoff leicht in Ozon verwandeln, gehört neben Stibäthyl namentlich das

---

[1]) Chem. Gaz. 1855, p. 335; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVII, S. 371.
[2]) Pogg. Annal. Bd. XCIX, S. 88; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CI, S. 88; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXX, S. 446.

Bittermandelöl[1]). Wird das letztere Oel mit Luft geschüttelt, so geht der Sauerstoff desselben, ehe er den Benzoylwasserstoff zu Benzoësäure oxydirt, in Ozon über, welches sich nicht augenblicklich mit dem Benzoylwasserstoff verbindet, wenigstens zum Theil noch frei im übertragbaren Zustande vorhanden ist, wie sich leicht zeigt, wenn man dem Bittermandelöl etwas Indigolösung zumischt, es wird beim Schütteln rasch entfärbt, worauf sich alsbald auch Benzoësäure abscheidet. Der Ozonsauerstoff ist nicht lange als solcher in dem Bittermandelöl vorhanden, indem er sich bald mit demselben verbindet zu Benzoësäure, worauf natürlich dann sich keine Ozonreactionen mehr zeigen.

Das ozonhaltende Bittermandelöl wirkt nun überhaupt auf andere Körper leicht oxydirend ein, namentlich bei directem Sonnenlicht, langsamer im Tageslicht, während im Dunkeln keine oder eine sehr schwache Oxydation stattfindet. Lässt man auf einen Arsenspiegel, wie er aus Arsenwasserstoffgas in einer erhitzten Glasröhre erhalten wird, einen Tropfen Bittermandelöl fallen und vertheilt das Oel durch fortwährendes Drehen der wagerecht gehaltenen Röhre um ihre Achse, so verschwindet der Arsenring im Sonnenlicht in wenigen Secunden, wobei ein stark sauer reagirender Rückstand von arseniger Säure und Benzoësäure bleibt. (Wie Bittermandelöl verhält sich Terpentinöl gegen Arsen- und Antimonflecke). Wesentlich verschieden verhalten sich Antimonflecke, die, in gleicher Weise wie die Arsenflecke mit Bittermandelöl behandelt, auch nach längerer Zeit sich nicht merkbar verändern. Bringt man einige Tropfen Bittermandelöl auf blankes Blei, Kadmium oder Kupfer, so bildet sich neben Benzoësäure ein benzoësaures Metalloxyd oft in deutlich krystallinischen Massen, was sich leicht beim Uebergiessen mit Schwefelwasserstoffwasser zu erkennen giebt. Beim Kupferblech zeigt sich die Bildung des Salzes bald durch die Färbung des Oels und die Abscheidung der blaugrünen krystallinischen Masse, Kupferbenzoat und Benzoësäure enthaltend. Selbst auf blankem Silberblech, mit Bittermandelöl befeuchtet, bildet sich in wenigen Minuten im Sonnenlicht so viel Silbersalz, dass Schwefelwasserstoff darauf gebracht Silbersulfuret giebt, und nach kurzer Zeit ist das Oel erstarrt zu einem Gemenge von Silbersalz und freier Säure. Eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul mit Luft und Bittermandelöl zusammengeschüttelt, scheidet im Sonnenlicht schnell basisches Oxydsalz ab. Manganoxydulsalz giebt unter ähnlichen Umständen mit Bittermandelöl Manganhyperoxyd. Papiere, die durch Schwefelblei oder Schwefelkupfer gebräunt sind, werden, mit Bittermandelöl getränkt, im Sonnenlicht schnell oxydirt und dadurch entfärbt. Wird Jodkaliumkleister mit Bittermandelöl zusammengebracht, so färbt er sich auch nach längerer Zeit nicht im Dunkeln; dagegen leicht im Tageslicht, schneller im Sonnenlicht, besonders beim Schütteln. Mit Jodkaliumkleister bestrichenes Papier bläuet sich im Licht auch, wenn es in eine Flasche gebracht wird, die neben Luft noch Bittermandelöldampf enthält. Auch Guajaktinctur bläuet sich mit Bittermandelöl und Luft im Licht geschüttelt, und zwar um so rascher, je heller das Licht.

Terpentinöl wirkt im Ganzen ähnlich auf oxydirbare Körper, meistens langsamer; jedoch ist die Wirkung bei manchen Metallen eine an-

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CII, S. 129; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXIV, S. 328; Bd. LXXV, S. 73.

dere, insofern bei der Oxydation des Bittermandelöls der Umstand hinzukommt, dass sich eine starke Säure, die Benzoësäure bildet, daher unter deren Einfluss aus den Metallen die basischen Oxyde sich bilden; bei der Berührung mit Terpentinöl entsteht keine Säure. Blei und Silber bilden daher in Berührung damit leicht Superoxyde.

Auch schweflige Säure verwandelt unter Einfluss von Sonnenlicht den Sauerstoff in Ozon, der z. B. Indigo schnell bleicht; das Bleichen beruht hier auch auf Oxydation, denn der Indigo geht in Isatin über, zugleich aber verwandelt sich die schweflige Säure in Schwefelsäure; es findet also gleichzeitig die Oxydation beider Körper statt, welche Erscheinung sich nicht wohl erklären lässt, wenn man nicht die Umwandlung des Sauerstoffs in Ozon durch die schweflige Säure annimmt, freilich ist damit noch nicht erklärt, welches der Grund dieser eigenthümlichen Umwandlung sei.

Auch die schwefligsauren Alkalien bilden unter Einfluss von Sonnenlicht an der Luft Ozon und wirken daher bleichend, und zwar rascher als freie schweflige Säure; das schwefligsaure Salz geht hiebei in schwefelsaures Salz über, und seine bleichende Wirkung dauert nur so lange, als es selbst noch nicht vollständig oxydirt ist[1]). Hieher gehört auch wohl die von Mohr [2]) angegebene Thatsache, dass reines arsenigsaures Natron in Lösung sich an der Luft nicht verändert, bei Gegenwart von schwefligsaurem oder unterschwefligsaurem Natron sich aber zugleich arsensaures und schwefelsaures Salz bildet.

Auch Platinschwamm scheint Ozon zu enthalten, wenigstens wirkt es selbst im Dunkeln bleichend auf Indigo und Schwefelblei, und zersetzend auf Jodkalium, wobei im letztern Fall sich Kaliumplatinjodid bildet.

So wie in den Kartoffeln (s. Bd. V, S. 858) ist auch in manchen Pilzen eine Substanz enthalten, welche die Fähigkeit hat, Sauerstoff zu ozonisiren; so hat der ausgepresste Saft von *Boletus luridus* und *Agaricus sanguineus* die Eigenschaft, beim Schütteln mit Luft Ozon zu bilden, das sich leicht auf andere Stoffe übertragen lässt; während der Saft, mit neuen Quantitäten Luft geschüttelt, wieder Ozon bildet, so lange er nicht erhitzt wird, wodurch er die Eigenschaft verliert. In dem alkoholischen ungefärbten Auszuge der genannten Pilze ist eine farblose Substanz enthalten, welche durch gewöhnlichen Sauerstoff nicht verändert, durch Ozon aber blau gefärbt wird, wie Guajakharz.

Das faulende, im Dunkeln leuchtende Holz bleicht in Berührung mit Luft Indigo aber langsamer.

Während bisher das Ozon zunächst durch Umwandlung des gewöhnlichen Sauerstoffs oder durch Elektrolyse des Wassers darge-

---

[1]) Ganz anders verhalten sich die gelösten sauren schwefligsauren Alkalien, und die sauren schwefligsauren Salze von Zinkoxyd, Kupferoxyd u. s. w.; sie entfärben beim Schütteln die Indigolösung sogleich, aber die Farbe ist dabei nicht zerstört, weder oxydirt noch desoxydirt, denn sie wird leicht wieder hervorgerufen durch die verschiedensten Mittel, durch Erhitzen und durch Gefrierenlassen, durch Wasser oder Weingeist, durch Säuren und Alkalien, durch Bittermandelöl, Chlor und unterchlorigsaure Salze, wie durch Schwefelwasserstoff. Das Verhalten der sauren, schwefligsauren Salze gegen Indigo hat Schönbein (Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXV, S. 83) ausführlich untersucht.

[2]) Lehrb. d. chem. analyt. Titrirmethode. 1. Abth. S. 291. Braunschweig 1855.

stellt war, hat Houzeau[1]) es durch chemische Zersetzung dargestellt, und zwar aus Bariumhyperoxyd mit Schwefelsäurehydrat. Man bringt Schwefelsäurehydrat für sich oder mit wenig Wasser versetzt in einen tubulirten Ballon, in dem man von Zeit zu Zeit Stückchen Bariumhyperoxyd wirft; schon in der Kälte, leichter in der Wärme, die aber nicht über 50⁰ bis 60⁰ C. steigen darf, entwickelt sich ozonhaltender Sauerstoff. Auch aus mangansaurem Kali beim Zersetzen durch verdünnte Schwefelsäure, unter Vermeidung von Erwärmung, bekommt man ozonhaltenden Sauerstoff (Bertazzi[2]); ebenso wenn feingepulvertes Silberhyperoxyd mit Schwefelsäurehydrat in der Kälte zusammengebracht wird.

Die Eigenschaften des Ozons sind früher besprochen; nach Andrew und Tait[3]) wäre das specifische Gewicht desselben (nach derer Volumsvermehrung beim Umwandeln in gewöhnlichen Sauerstoff durch Erhitzen) das Vierfache von Sauerstoff, welche Angaben nicht zweifellos sind, jedenfalls nähere Bestätigung bedürfen. Von seinen chemischen Wirkungen führt Houzeau noch an, dass es Chlorwasserstoff unter Abscheidung von Chlor zersetze; nach ihm verwandelt es sich beim Erhitzen auf 75⁰ C. schon vollständig in gewöhnlichen Sauerstoff; nach Schönbein geht das durch Elektricität gebildete Ozon bei 250⁰ C. in Sauerstoff über.

Nach Schönbein enthalten, wie auch schon früher erwähnt ist, manche Verbindungen den Sauerstoff oder wenigstens einen Theil derselben als Ozon, so die Salpetersäure, Untersalpetersäure und salpetrige Säure, welche nach ihm Stickstoffoxyd in Verbindung mit Ozon enthalten; das Eisenoxyd, welches nach ihm (in seinen Lösungen und Säuren) wie eine Verbindung von Eisenoxydul mit Ozon sich verhält. Besonders enthalten die Körper, welche wir als kräftige Oxydationsmittel benutzen, einen Theil ihres Sauerstoffs wenigstens als Ozon. Namentlich sind, nach seinen neueren Auseinandersetzungen, eine Reihe Hyperoxyde anzusehen als Verbindungen von Ozonsauerstoff, so die Hyperoxyde von Blei, Nickel u. s. w., überhaupt diejenigen, welche mit Chlorwasserstoff Chlormetalle, Wasser und freies Chlor bilden, welche Hyperoxyde er als Ozonide bezeichnet (s. Superoxyde). Gestützt auf das sehr ähnliche Verhalten des Ozons und der Halogene: Chlor, Brom, Jod und Fluor, kommt Schönbein auf die frühere Ansicht zurück, dass diese letzteren Körper zusammgesetzt seien, und zwar Sauerstoffverbindungen oder vielmehr Ozonverbindungen seien; dass sie die Hyperoxyde noch unbekannter Elemente seien, so das Chlor ein Hyperoxyd von Murium (des Radicals der hypothetisch trockenen Salzsäure der alten Chemiker), das Brom ein Bromiumhyperoxyd u. s. w.; das Chlor enthält dann einen Theil des Sauerstoffs als Ozon $\mathring{\Theta}$, und sei Muriumhyperoxyd $MuO\,\mathring{\Theta}$; Chlorwasserstoff sei daher $= MuO\,.\,\bar{H}O$.

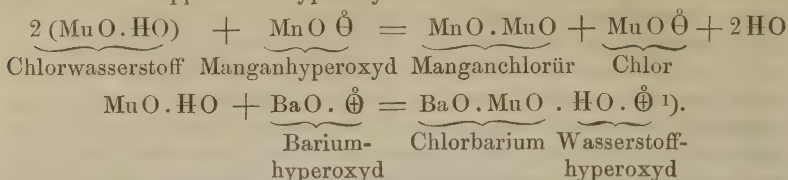
---

[1]) Compt. rend. T. XL, p. 947; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXV, S. 499; Pharm. Centralbl. 1855, S. 398; Chem. Soc. Qu. Journ. T. VIII, p. 237.

[2]) Il. Cimento T. II, p. 291; Jahresber. von Liebig u. Kopp 1855, S. 287.

[3]) Chem. Geog: 1857, p. 319; Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. CIV, S. 128; Pogg. Annal. Bd. CII, S. 625.

Hiernach erklärt er das Verhalten der Chlorwasserstoffsäure gegen die beiden Gruppen der Hyperoxyde:



$$\underbrace{2\,(MuO.HO)}_{\text{Chlorwasserstoff}} + \underbrace{MnO\,\overset{\circ}{\ominus}}_{\text{Manganhyperoxyd}} = \underbrace{MnO.MuO}_{\text{Manganchlorür}} + \underbrace{MuO\,\overset{\circ}{\ominus}}_{\text{Chlor}} + 2\,HO$$

$$MuO.HO + \underbrace{BaO.\overset{\circ}{\oplus}}_{\text{Barium-hyperoxyd}} = \underbrace{BaO.MuO}_{\text{Chlorbarium}} \;.\; \underbrace{HO.\overset{\circ}{\oplus}}_{\text{Wasserstoff-hyperoxyd}}$$ [1]).

Unsere bisherigen Erfahrungen berechtigen uns durchaus nicht zu solcher Annahme, sondern widerstreiten dieser aufs bestimmteste.

Das charakteristische Verhalten des Ozons, seine oxydirende Einwirkung auf Jodkalium, Guajaktinctur, das Zerstören von Indigo u. s. w., ist früher ausführlich beschrieben.

Eigenthümlich ist es, dass ozonisirtes Terpentinöl für sich Indigolösung langsam entfärbt, Jodkaliumkleister langsam färbt, die Guajaktinctur aber gar nicht bläuet, während bei Zusatz von in Wasser gelösten Blutkörperchen oder Eisenvitriol die Ozonreactionen sogleich eintreten. Nach Hiss nimmt die Wirkung der Blutkörperchen hiebei in dem Maasse ab, als ihnen das Eisen entzogen wird.

Das ozonisirte Terpentinöl oxydirt beim Schütteln leicht wässerige schweflige Säure, wie Eisenoxydulsalze; eigenthümlicherweise verliert es beim Schütteln mit Bleihyperoxyd fast alles Ozon.

Da es Thatsache ist, dass viele organische Substanzen die Fähigkeit haben, Sauerstoff in Ozon zu verwandeln, so kann man wohl von vornherein annehmen, dass unsere Atmosphäre auch Ozon enthalten muss, freilich nur vorübergehend, da es hier nirgends an oxydirbaren Substanzen fehlt, die es alsbald aufnehmen. Die Menge des Ozons muss daher immer gering sein; Zenger erhielt in 100 Liter Luft 1 bis 2, Pless und Pierre 7 bis 8 Milligramme Ozon; seine Menge wird natürlich nach localen und nach vorübergehenden Verhältnissen wechseln. Nach Neumann wächst mit der Luftelektricität [als Quelle des Ozons (?)] der Gehalt an Ozon gleichmässig, der Gehalt von Ozon nimmt weiter zu, nach ihm, mit der Zunahme des Windes, der Abnahme der Temperatur und dem Fallen des Barometers.

Zur Bestimmung des Ozongehalts der Luft werden theils sogenannte ozonometrische Papiere angewendet, mit Jodkaliumkleister getränktes Papier, was zuerst von Schönbein vorgeschlagen wurde, Cloëz, Campani, Pless und Pierre, Zenger u. A. halten die ozonometrischen Papiere nicht für zweckmässig, während Bineau, Scoutetten u. A. die damit erhaltenen Resultate für hinreichend sicher halten. Pless und Pierre suchen den Ozongehalt der Luft zu bestimmen aus der Menge Jod, welche es aus Jodkalium, Zenger aus der Menge Jod, welche es aus Jodwasserstoff frei macht (welche letztere Methode nach Baumert's Angabe unrichtig sein muss, s. oben S. 266); Houzeau leitet das Ozon in eine verdünnte, mit einer bekannten Menge von Schwefelsäure versetzte Jodkaliumlösung, verjagt das abgeschiedene Jod durch Kochen bis zur Entfärbung, und ermittelt dann die Menge des aus dem Jodkalium entstandenen Kalis. Die bei diesen Bestrebungen zu erzielende Genauigkeit der Resultate scheitert wesentlich an der sehr geringen

---

[1]) $\overset{\circ}{\oplus}$ = Antozon s. oben.

Menge vorhandenen Ozons. Auch über die einzelnen Quellen des Ozons in der Natur herrschen Widersprüche; so behauptet Scoutetten gegenüber der widersprechenden Angabe von Cloëz, dass der von grünen Pflanzentheilen im Licht entwickelte Sauerstoff Ozon enthalte. Luca fand, dass die Luft aus einem Raum, der viele Pflanzen enthält, auch nachdem das Ammoniak abgeschieden wird, in Berührung mit Kali salpetersaures Salz zu bilden vermag, was er von dem Ozongehalt ableitet; Luft, welche an einem von jeder Vegetation entfernten Orte gewonnen war, gab unter denselben Umständen keine Salpetersäure. Alle diese Verhältnisse sind noch mit so wenig Sicherheit erforscht, es finden sich hier solch widersprechende Angaben, dass hier noch alles zu thun übrig ist. Schönbein nimmt an, dass bei allen Oxydationsprocessen, wie sie bei gewöhnlicher Temperatur in der anorganischen wie in der organischen Natur stattfinden, Ozonbildung der Oxydation vorhergehe. Der oxydirbare oder verwesende Körper verwandelt den atmosphärischen Sauerstoff zuerst in Ozon, welches dann nachträglich die Oxydation bewirkt, so dass also zuerst Ozonisirung dann erst Oxydation stattfindet. Nach Schönbein findet beim Verwesen, beim Bleichen, bei den langsamen Verbrennungen, überhaupt keine Oxydation statt, ohne dass vorher sich Ozon gebildet hatte. Beide Processe folgen also jedenfalls auf einander, bald langsamer, bald schneller, dies zeigt sich bei verschiedenen Körpern sehr verschieden. Das Terpentinöl enthält das gebildete Ozon längere Zeit aufgelöst oder beigemengt in übertragbarem Zustande, ehe es sich damit verbindet. Das im Benzoylwasserstoff vorhandene Ozon verschwindet schnell, indem sich Benzoësäure bildet, doch ist nach dem oben (S. 267) Gesagten es hinreichend lange als Ozon vorhanden, um sich als solches nachweisen zu lassen. Bei anderen Körpern, die sich an der Luft oxydiren, findet diese Oxydation unmittelbar statt, ohne dass sich Ozon vorher nachweisen lässt; Schönbein nimmt an, dass auch hier wie überhaupt bei allen Oxydationen der Sauerstoff zuerst in Ozon übergeht, dieses aber augenblicklich gebunden werde, und sich daher als solches nicht nachweisen lasse. Von der Annahme ausgehend, dass jeder Oxydation Ozonbildung vorausgehe, macht Schönbein namentlich auf die wichtige Rolle aufmerksam, welche die Doppelnatur des Sauerstoffs, der als chemisch thätiges Ozon und als verhältnissmässig indifferenter Sauerstoff existirt, diesem Element im Haushalt der Natur verleiht. Bei der grossen Masse des athmosphärischen Sauerstoffs und seiner Verbreitung würde das Vorhandensein von oxydirbaren Materien eine Unmöglichkeit sein, und namentlich könnte eine organische Welt, wie die vorhandene, nicht existiren, wenn aller Sauerstoff im activen Zustande vorhanden wäre. Würde plötzlich aller Sauerstoff in Ozon verwandelt, so wäre die alsbaldige und vollständige Vernichtung alles organischen, namentlich des thierischen Lebens die nothwendige und unausbleibliche Folge. Behielte der gewöhnliche Sauerstoff immer und unter allen Umständen seine indifferenten Eigenschaften, so könnte das thierische Leben im Sauerstoff so wenig stattfinden wie im Stickgas oder im luftleeren Raume. Der heutige Haushalt der Natur verlangt aber gebieterisch, dass der atmosphärische Sauerstoff in mannigfaltige Wechselwirkung mit einer grossen Zahl Materien tritt. Dies ist nun erreicht dadurch, dass die Oxydation der Körper an Bildung von Ozon, diese an gewisse Umstände geknüpft ist. Der thierische Körper muss z. B. um zu bestehen, fortwährend in Oxydation

begriffen sein, welcher Process stets bis zu einer gewissen Grenze gehen, diese jedoch nie überschreiten darf; wir finden in dem Blut der Thiere gewisse Bestandtheile, deren Gegenwart, ähnlich wie Phosphor und Bittermandelöl, die Ozonisation des Sauerstoffs und also die Oxydation der organischen Substanz bedingt, durch ihr beschränktes Vorhandensein zugleich diese so weit mässigt, als es zur Unterhaltung der Lebenszwecke nothwendig ist. Aehnliche Substanzen finden sich unstreitig auch in den Pflanzen, wie sie Schönbein z. B. in den Kartoffeln, in dem Saft mancher Pilze aufgefunden hat.

Dass das Ozon höchst zerstörend auf das thierische Leben wirkt, ist erwähnt und folgt aus seinem Verhalten oxydirbaren Körpern gegenüber; nach Schönbein starb ein Kaninchen unter den Erscheinungen der heftigsten Entzündung, nachdem es eine Stunde lang atmosphärische Luft geathmet hatte, welche höchstens $^{1}/_{2000}$ Gewichtstheil Ozon enthielt. Welche physiologischen und pathologischen Erscheinungen ein grösserer oder geringerer Gehalt der freien Atmosphäre an Ozon bedingt, darüber ist noch durchaus gar nichts ermittelt.

Dass Ozon beim Bleichen organischer Farbstoffe unter Einfluss von Luft und Licht wirksam sei, ist nicht zu bezweifeln; es ist zu hoffen, dass es gelingen wird, das Ozon zu solchen technischen Zwecken verwenden zu können, in ähnlicher Weise, wie wir jetzt das Chlor benutzen.

Man hat das Ozon angewendet zur Zerstörung von organischen Substanzen in der Atmosphäre, z. B. zur Reinigung der Luft in Krankenzimmern; man darf zu dem Ende nur einige Tropfen eines Camphens, Terpentinöl, Citronenöl oder auch Bittermandelöl verdampfen lassen, etwa indem man ein Stückchen Filtrirpapier oder Gewebe damit befeuchtet und in dem betreffenden Raume aufhängt; in Zimmern, wo sich durch Ausdünstungen thierischer Substanzen, von Speisen u. dergl. starke Gerüche zeigen, oder in Abtritten, zerstört das Ozon, was sich in Berührung mit dem Oel bildet, bald diese Gerüche, in Krankenzimmern auch die Miasmen. Die Entwickelung von schwefliger Säure (durch Verbrennen von Schwefel), welche Pettenkofer zum Desinficiren der Abtritte bei Cholera-Epidemien u. s. w. empfahl, beruht auch zum Theil wohl auf Bildung von Ozon, ebenso das Vermögen der sogenannten Davy'schen Glühlampe Gerüche zu zerstören. *Fe.*

Sauerstoffäther nannte Döbereiner das unreine, von ihm zuerst dargestellte Acetal (s. d. Art. Bd. I, S. 71), weil es eine durch Einwirkung von Sauerstoff erhaltene ätherische Flüssigkeit darstellt.

Sauerstoffbasen s. Basen, anorganische, Bd. II. Abth. 1, S. 683.

Sauerstoff-Chlorschwefelkohlenstoff. Product der Einwirkung von feuchtem Chlorgas auf Kohlensulfid, die vier angegebenen Elemente enthaltend; ist nach Kolbe schwefligsaures Kohlensuperchlorid (s. unter Chlorkohlenstoff).

Sauerstoffgas s. Sauerstoff.

Sauerstoffmesser, syn. mit Eudiometer, s. Analyse, volumetrische, für Gase (Bd. I, S. 930).

Sauerstoffpol, d. i. der Pol, an welchem bei Elektrolysen der Sauerstoff auftritt (s. Anode).

Sauerstoffsäuren s. d. Bd. S. 23.

Sauerstoffsalze s. d. Bd. S. 207.

Sauerstoffsauger (Oxyrrophon) u. **Sauerstoffträger** (Oxyphor) nennt Döbereiner das Platinmohr oder den Platinschwamm wegen der Eigenschaft dieser Körper, Sauerstoff in ihren Poren zu verdichten, aufzusaugen und es auf andere Körper, mit denen es sich verbindet, zu übertragen, auf Wasserstoff, Alkohol, Ameisensäure u. s. w.

Sauerstoffung s. Oxydation.

Sauerstoffverbindungen s. Oxyde.

Sauerstoffwasser, syn. Wasserstoffhyperoxyd.

Sauerteig, *levain*, *leaven*, Brotteig, der sich schon zum Theil in saurer Gährung befindet, und daher im frischen Brotteig Gährung hervorruft (s. unter Brot).

Saugapparat s. Aspirator.

Saugschiefer, Saugkiesel, s. Polirschiefer.

Sauldammar oder Dhana-Dammar ist der Name eines Harzes, welches im nördlichen Hindostan von dem Saulbaum, *Shorea robusta* Roxb. gesammelt wird. Man weiss nichts Näheres über sein chemisches Verhalten.

Saunder's grauer Quecksilberniederschlag, Quecksilberchlorür-Amidür. Formel: $Hg_2Cl + Hg_2NH_2$; es ist die Chlorverbindung eines Bimercurammoniums, in welchem zwei Doppelmolecüle Quecksilber (Hg_2) an die Stelle von 2 Aeq. Wasserstoff des Ammoniums eingetreten sind, $= N(Hg_2)_2\, H_2 . Cl$. Ein jetzt nicht mehr gebräuchliches Präparat, welches zuerst von Saunder eingeführt wurde. Man bereitet es durch Schütteln von Quecksilberchlorür mit Ammoniakflüssigkeit, Auswaschen und Trocknen. Dabei tritt das Chlor von 1 Aeq. Quecksilberchlorür mit 1 Aeq. Wasserstoff aus dem Ammoniak zu Salzsäure zusammen, welche sich dann mit einer entsprechenden Menge Ammoniak zu Salmiak verbindet, der in der Flüssigkeit bleibt. Das durch den Wasserstoffverlust in Amid verwandelte Ammoniak vereinigt sich mit dem reducirten Quecksilber zu Amidür und dieses hinwiederum mit unzersetztem Quecksilberchlorür oder das Quecksilber tritt an die Stelle des Wasserstoffs in Ammonium.

Dieser Körper ist im feuchten Zustande schwarz, wird aber beim Trocknen dunkelgrau. An der Luft und beim Erhitzen bis 82° C. wird er nicht verändert, auch nicht durch Kochen mit Wasser oder Ammoniak. Im Glasrohr stärker erhitzt, giebt er viel Stickgas und Ammoniak, zuletzt ein Sublimat von Quecksilber und Quecksilberchlorür. In trockenem Salzsäuregase verwandelt er sich in Quecksilberchlorür und Salmiak; eine Auflösung von Jodkalium in Wasser entwickelt daraus beim Kochen allen Stickstoff in Form von Ammoniak, Kalilauge nur theilweise. *Wp.*

Saure Wetter wird die in Schachten befindliche, hauptsächlich aus Kohlensäure bestehende Atmosphäre genannt.

Saussurit, Jade, Lemanit, Felsit, Bitterstein, *Feldspath tenace, Albite compacte.* Das dem Labradorit verwandte Mineral, welches krystallinisch körnig bis dicht, zum Theil mit Labradorit, zum Theil anstatt desselben als Gemengtheil in Euphotid, Hypersthenit, Diabas, Gabbro und ähnlichen Gesteinsarten vorkommt, Spuren von Spaltungsflächen zeigt, grau, grünlich, röthlich und bläulich gefärbt ist, matt oder wenig glänzend, an den Kanten durchscheinend, im Bruche splitterig bis uneben und sehr schwer zersprengbar ist, hat die Härte = 5,5 bis 6,0, das specifische Gewicht = 3,2 bis 3,4, und schmilzt vor dem Löthrohre sehr schwierig an den Kanten zu einem grünlich grauen Glase, ist in Säuren nicht löslich. Nach verschiedenen Analysen ist seine Zusammensetzung der Formel $3\,Ca, NaO\,.\,SiO_3 + 2\,(Al_2O_3\,.\,SiO_3)$ entsprechend, wobei etwas Eisengehalt wechselnd vorkommt. Zu bemerken ist, dass mit dem Namen Jade auch ähnlich aussehende Minerale verwechselt werden, wie A. Damour[1]) ein so benanntes aus Indien stammendes Mineral analysirte und dem Grammatit gleich zusammengesetzt fand. Zum Saussurit gehört vielleicht das von Sartorius von Waltershausen[2]) Cyklopit genannte Mineral von den Cyklopeninseln bei Catanea. *K.*

Savit nannte Meneghini[3]) ein im toskanischen Gabbro vorkommendes Mineral, welches dünne quadratische (nach Breithaupt[4]) rhombische) Prismen von 91⁰ 41′ bildet, farblos, durchsichtig ist, die Härte = 3,5, das specifische Gewicht = 2,450 hat und, nach Becchi, 49,167 Kieselsäure, 19,663 Thonerde, 13,500 Magnesia, 10,520 Natron, 1,230 Kali und 6,575 Wasser enthält und vor dem Löthrohre sehr schwer schmelzbar ist. Im Kolben giebt es Wasser und in Säuren ist es löslich. Eine neuere Bestimmung der Krystalle durch Qu. Sella[5]) ergab eine vollkommene Uebereinstimmung der Gestalten mit denen des Natrolith. *K.*

Saynit, Grünauit, Wismuthnickelkies, Nickelwismuthglanz, nannte F. v. Kobell den auf der sogenannten Grünau in der Grafschaft Sayn-Altenkirchen in Westphalen vorkommenden tesseral (in Octaëdern) krystallisirenden oder krystallinisch körnig vorkommenden Kies, welcher lichtstahlgrau bis silberweiss gefärbt ist, gelblich oder graulich anläuft, die Härte = 4,5, das specifische Gewicht = 5,14 hat. F. v. Kobell's[6]) Analyse (er berechnet die Formel $Bi_2S_3 + 4\,Ni_2S_3$) und die neuere Schnabel's[7]) weichen besonders darin ab, dass Letzterer mehr Kobalt, Kupfer und Blei erhielt; beide geben übrigens keinen Aufschluss über die Constitution dieses Minerals. Vor dem Löthrohre schmilzt er zu einem grauen, im Bruche speisgelben spröden magnetischen Korne, die Kohle gelblich beschlagend. In Salpetersäure ist er löslich, Schwefel abscheidend. *K.*

Scabiosa. Von dieser zu den Dipsaceen gehörenden Pflanzengattung hat Sprengel[8]) drei Arten auf ihre Bestandtheile untersucht.

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XVI, p. 469. — [2]) Dessen vulkanische Gesteine in Sicilien und Island S. 291. — [3]) Sill. Amer. Journ. T. XIV, p. 64. — [4]) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1855, S. 223. — [5]) Nuov. Ciment. VII, März 1858. — [6]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. VI, S. 335. — [7]) Liebig u. Kopp's Jahresber. 1849, S. 722. — [8]) Journ. f. techn. Chem. Bd. VIII, S. 311 u. 373; Bd. IX, S. 1.

Sc. succisa enthält in 100 Thln.: 83,0 Wasser, 12,5 in Wasser und Kalilauge lösliche Bestandtheile und 1,6 Asche (1). — *Sc. arvensis* enthält 80,0 Wasser, 13,0 durch Wasser und Kalilauge ausziehbare Theile und 1,1 Asche (2). — *Sc. columbaria* enthält 70,0 Wasser, 17,6 durch Wasser und Kalilauge ausziehbare Theile und 1,5 Asche (3). Die Asche dieser verschiedenen Species besteht in 100 Thln. aus:

	1.	2.	3.
Kali	38,1	40,7	38,7
Natron	4,9	1,0	1,3
Kalk	31,2	29,4	38,1
Magnesia	4,7	7,0	5,6
Thonerde	0,2	1,0	0,6
Eisenoxyd	—	0,9	—
Kieselsäure	3,1	13,2	6,0
Schwefelsäure	5,4	1,9	2,9
Phosphorsäure	10,4	1,2	4,0
Chlor	1,8	3,5	2,6

Scammoniolsäure s. S. 279.

Scammoniumsäure s. S. 278.

Scammonium. Diesen Namen führen mehrere Harze, die in verschiedenen Ländern von verschiedenen Pflanzen gewonnen werden. Man unterscheidet drei Arten von Scammonium:

1. Aleppisches, Antiochisches oder Samos Scammonium. Es wird in Kleinasien von Convolvulus Scammonia L., vielleicht auch von anderen Arten desselben Geschlechts gewonnen (Scammonium der Convolvulaceen).

2. Smyrnaisches Scammonium. Es kommt aus Aegypten, wahrscheinlich von Periploca Secamone L. (Scammonium der Apocyneen).

3. Französisches Scammonium. Es wird in Südfrankreich von Cynanchum Monspeliacum R. Br. gewonnen (Scammonium der Asclepiadeen).

Nur das aleppische Scammonium ist bei uns als Arzneimittel im Gebrauch. Man gewinnt es auf die Art, dass man Einschnitte in die Wurzel der Pflanze macht, den ausfliessenden Milchsaft in Muscheln auffängt, den Inhalt der letzteren mit dem an den Wundrändern etwas erhärteten Milchsaft mit oder ohne Zusatz von Wasser vermischt und dann völlig austrocknet. Das Product ist leicht, zerbrechlich, auf dem Bruche glänzend, gold- oder schwarzröthlich oder schwarz und giebt, mit dem feuchten Finger gerieben, sogleich eine Emulsion.

Es ist indess sehr zweifelhaft, ob eine so unverfälschte Waare jemals zu uns kommt, vielmehr ist das, was wir erhalten, durch verschiedene Zusätze, als Kreide, Gyps, Stärke, Gummi, zerstossene Wurzeln oder andere Pflanzentheile, mehr oder minder verunreinigt. Von dem so verfälschten Scammonium gelten daher auch nur die vorhandenen Angaben über die Beschaffenheit und das Verhalten desselben.

Das aleppische Scammonium des Handels bildet mehr oder minder

grosse, platte oder unregelmässige, dichte oder poröse Stücke. Es ist aussen meist hell- oder dunkelgrau, zuweilen braun, auf dem Bruche mehr oder weniger glänzend, bald leichter, bald schwerer zu einem grauen oder olivenfarbenen Pulver zerreiblich, riecht schwach widrig, schmeckt unangenehm scharf und kratzend und giebt mit Wasser eine grünlich weisse Emulsion. Die reineren Sorten schmelzen leicht und vollständig, die unreineren schmelzen nur theilweise und hinterlassen beim Verbrennen eine bedeutende Menge Asche. Marquart [1]) hat acht verschiedene Sorten Scammonium untersucht, wobei er im Allgemeinen so verfuhr: Das Scammonium wurde zunächst mit Alkohol von 85 Proc. digerirt, welcher Harz und Extractivstoff aufnahm. Ersteres wurde durch Wasser gefällt, letzterer blieb in Auflösung. Auf die Behandlung mit Alkohol folgte eine Extraction mit Aether, welcher Wachs auflöste, dann zog kaltes Wasser Gummi und Extractivstoff aus. Eine Behandlung mit heissem Wasser war meistens unnöthig. Salzsäure, Aetzkali und endlich die Einäscherung dienten zur Bestimmung der Holzfaser, des Eiweisses und der unorganischen Bestandtheile. Die Resultate der Analysen sind:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Harz	81,25	78,5	77,0	50,0	32,5	18,5	16,0	8,5
Wachs	0,75	1,5	0,5	—	—	—	0,5	—
Extractivstoff	4,50	3,5	3,0	5,0	3,0	7,0	10,0	8,0
desgl. mit Salzen	—	2,0	1,0	3,0	4,0	6,0	5,0	12,0
Gummi mit Salzen	3,00	2,0	1,0	1,0	—	2,5	3,0	8,0
Stärkmehl	—	1,5	—	5,0		15,5	36,0	17,0
Stärkmehlhüllen, Bassorin Kleber	1,75	1,25	—	5,0	1,5	7,0	12,5	24,0
Eiweiss und Faserstoff	1,50	3,5	3,5	4,5	2,0	6,5	12,5	16,5
Eisenhaltige Alaunerde, kohlensaurer Kalk u. kohlensaure Magnesia	3,75	2,75	12,5	22,5	6,75	12,5	1,5	1,0
Gyps	—	—	—	—	52,0	22,5	—	—
Sand	3,50	3,5	2,0	4,0	—	2,0	3,0	4,0

Man sieht hieraus, wie weit der Zusatz fremdartiger Substanzen getrieben wird. Eine Prüfung des Scammoniums vor seiner Anwendung als Arzneimittel ist unerlässlich. Sie geschieht zweckmässig entweder durch Behandlung mit Alkohol oder mit Aether. Je mehr sich darin auflöst, desto besser ist das Harz. Uebrigens hat man auch auf eine mögliche Verfälschung mit Harzen Rücksicht zu nehmen. Guajakharz färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure sogleich carmoisinroth, auf Zusatz von Wasser grünlich. Scammonium zeigt keine solche Färbung, eben so wenig die, welche das Guajak mit Salpetersäure u. s. w. hervorbringt. Colophon löst sich in Terpentinöl auf und färbt sich mit Schwefelsäure gleichfalls roth, Scammonium ist in Terpentinöl sehr wenig löslich. Jalappenharz löst sich nur zu einem geringen Theile in Aether. Nach Buchner [2]) löst sich das Scammoniumharz vollständig in Kalilauge auf und wird aus dieser Lösung durch Zusatz von

[1]) Archiv der Pharm. Bd. VII, S. 236 ff.; Bd. X, S. 124 ff.
[2]) Buchner's N. Repert. Bd. III, S. 23.

Säuren nicht wieder abgeschieden, beigemengte Harze veranlassen hingegen einen mehr oder weniger reichlichen Niederschlag.

Ueber die Gewinnung des smyrnaischen Scammoniums ist nichts Genaues bekannt. Es kommt in mehr oder minder grossen und dicken Kuchen vor, welche aussen glänzend oder matt, dunkel grünlichschwarz oder grau sind und ein graues, zuweilen ins Grüne spielendes Pulver geben. Sie enthalten oft Fasern beigemengt, riechen kaum, geben mit nassen Fingern gerieben eine schmutzig aussehende Emulsion und schmelzen nur unvollkommen. Auch diese Art von Scammonium hat Marquart [1]) untersucht. Der Gang der Analyse war im Allgemeinen folgender: Das Scammonium wurde mit Alkohol von 85 Proc. ausgezogen, der Alkohol verdampft und der Rückstand mit Wasser behandelt, welches Extractivstoff aufnahm. Das zurückbleibende Harz wurde durch Aether in Alpha- und Betaharz geschieden. Der in Alkohol unlösliche Rückstand des Scammoniums gab mit kaltem Wasser ein Extract, welches durch verdünnten Weingeist in löslichen Extractivstoff und unlösliches Gummi geschieden wurde. Kochendes Wasser löste Stärkmehl auf. Zuweilen liess man erst Salzsäure einwirken, welche Salze auflöste. Zuletzt folgte die Einäscherung. Die vier Sorten Scammonium gaben:

	1.	2.	3.	4.
Alphaharz (mit rothfärbendem Harz und Spuren von Wachs	4,50	5,00	5,00	25,00
Betaharz	1,50	1,00	2,00	12,00
Extractivstoff, mit Alkohol ausgezogen	3,00	11,00	15,00	4,00
Extractivstoff, mit Wasser ausgezogen	10,00	18,00	8,00	13,00
Gummi mit Gyps	21,00	20,00	7,00	5,00
In verdünnter Salzsäure löslicher Schleim	} 19,50	5,00	9,00	13,00
Stärkmehl		23,00	15,00	5,00
In salzsaurem Weingeist löslicher Farbstoff	—	2,00	—	—
Faserstoff, oxydirter Extractivstoff u. s. w.	33,00	11,00	35,00	18,00
UnorganischeSalze, Kieselsäure u.s.w.	7,50	4,00	4,00	5,00

Das französische Scammonium kommt in platten, schwarzen, dichten gleichförmigen Kuchen vor, die häufig von Würmern durchbohrt sind. Marquart hat eine Untersuchung des Milchsaftes angestellt, welchen die im botanischen Garten zu Bonn cultivirte Mutterpflanze, *Cynanchum Monspeliacum* R. Br. lieferte, so wie auch des aus den frischen Blättern derselben gepressten Saftes. Aether gab mit dem an der Luft schnell zu einer zähen, gelblichen Masse eintrocknenden Milchsafte ein Extract, aus welchem kalter Alkohol von 85 Proc. Harz, kochender Alkohol Wachs aufnahm, das sich beim Erkalten wieder ausschied, während ein myricinartiger Rest gelöst blieb. Das mit kaltem Alkohol gewonnene Harz war farblos, durchsichtig, unlöslich in Aetzkali, ohne saure Reaction. Der in Aether unlösliche Rückstand gab mit Alkohol ein Extract, das etwas Harz enthielt, sonst aber

[1]) A. o. a. O.

in Wasser löslich war. Dieser lösliche Antheil enthielt viel Chlormagnesium und krystallisirte beim Abdampfen federartig. Nach dem Alkohol zog kaltes Wasser Gummi, verschiedene Salze und einen beim Verbrennen unangenehm riechenden Körper aus; kochendes Wasser und Salzsäure äusserten dann nur noch wenig Wirkung.

Der aus den Blättern gepresste Saft enthielt Extractivstoff, Gummi, Eiweiss und viel schwefelsauren Kalk.

Das chemische Verhalten des Scammoniums ist wiederholt von Keller [1]) und von Spirgatis [2]) untersucht; sie sind dabei im Allgemeinen zu ähnlichen Resultaten gelangt, wie wohl sie in den berechneten Formeln von einander abweichen. Spirgatis hält die Identität des Scammoniums mit dem Jalappenharz für wahrscheinlich, welches gleichfalls von einer Pflanze aus der Familie der Convolvulaceen abstammt. In der That zeigen beide Körper eine gewisse Analogie, identisch sind sie aber nach Keller nicht.

Man erhält das reine Scammonium, nach Keller, folgendermaassen: das Harz wird in Alkohol gelöst und heiss mit Kohle digerirt, dann setzt man der Flüssigkeit bis zur Trübung Wasser zu und wiederholt die Digestion mit Kohle noch einigemal, bis sie farblos ist. Sie wird nun filtrirt, der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Wasser versetzt und abgedampft. Das Harz scheidet sich im weichen, fadenziehenden Zustande ab, durch wiederholtes Auskochen mit Wasser wird es brüchig und giebt ein weisses Pulver.

Spirgalis' Methode ist etwas anders: Gröblich zerkleinertes Scammonium wird zweimal mit Alkohol ausgezogen, der Alkohol grösstentheils abdestillirt und nach Zusatz von Wasser völlig verdunstet. Das ausgeschiedene Harz wird mit Wasser so oft ausgekocht, als dieses eine saure Reaction annimmt, dann wieder in Alkohol gelöst. Die Lösung versetzt man bis zur Trübung mit Wasser und digerirt bis zur Farblosigkeit mit Kohle, filtrirt, destillirt den Alkohol ab, trocknet im Wasserbade ein und löst den Rückstand in Aether. Beim Verdunsten des letzteren erhält man das Harz vollkommen farblos und durchscheinend. Bei 100° C. getrocknet, wird es zerreiblich, bei 123° C. erweicht es, schmilzt bei 150° C. zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit und zersetzt sich, weiter erhitzt, mit Verbreitung eines eigenthümlichen Geruchs. Die alkoholische Lösung reagirt sauer. Es löst sich auch leicht in Benzol, Chloroform und warmer Essigsäure.

Keller fand die Zusammensetzung des Harzes $= C_{76} H_{67} O_{35}$, Spirgatis hingegen $= C_{68} H_{56} O_{32}$. Letztere Formel ist übereinstimmend mit der von Mayer für das Harz von *Convolvulus Orizabensis*.

Wie das Jalappenharz wird das Scammonium von ätzenden Alkalien vollständig aufgelöst und in eine Säure verwandelt, die sich durch stärkere Säuren nicht niederschlägt. Sie hat den Namen Scammoniumsäure oder Scammonsäure erhalten. Man gewinnt sie durch Kochen des Scammoniums mit Barytwasser (wobei es sich löst unter Entwickelung eines Geruchs nach Hopfenöl), Ausfällen des Baryts mit Schwefelsäure, Entfernung der überschüssigen Schwefelsäure mit kohlensaurem Blei, des Blei's mit Schwefelwasserstoff. Beim Ab-

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIV, S. 63 u. Bd. CIX, S. 209; Chem. Centralbl. 1858, S. 33. — [2]) Buchner's N. Repert. Bd. III, S. 23; ebendas. Bd. VII, S. 9.

dampfen der filtrirten Flüssigkeit bleibt die Säure zurück als eine amorphe, gummiartige Masse, aus welcher sich nach und nach sternförmige Gruppen eines fettartigen, in Wasser unlöslichen Körpers abscheiden, die durch Wiederauflösen in Wasser entfernt werden können. Spirgatis bemerkte an der Scammonsäure einen eigenthümlichen Geruch, der sich durch wiederholtes Erhitzen derselben mit Wasser im Destillationsapparate entfernen liess. Es ging eine flüchtige Säure über, die er für Buttersäure hielt. Aus dem Destillationsrückstande schied sich eine, unter dem Mikroskop krystallinische, scharf schmeckende, nach Sassafrasholz riechende Substanz aus, welche auf Papier einen Fettfleck machte, in Aether und Alkohol leicht löslich war und sich beim Erhitzen in einer Proberöhre mit dem Geruch nach Acrolein zersetzte. Spirgatis fand darin 70,8 Proc. Kohlenstoff, 11,5 Wasserstoff, 17,7 Sauerstoff.

Die von Fett gereinigte Scammonsäure bildet nach dem Eintrocknen eine gelbliche, geruchlose, amorphe, sehr hygroskopische Masse von bitterlichem Geschmack. Spirgatis fand das Barytsalz derselben $= 3\,BaO + C_{68}H_{56}O_{32}$, was annähernd die Formel von Mayer's jalappinsaurem Baryt ist. Keller stellte durch Fällung des schwach alkalisch reagirenden Ammoniaksalzes der Scammonsäure mit essigsaurem Blei ein Bleisalz dar, dessen Zusammensetzung nach ihm $= 4\,PbO + C_{76}H_{64}O_{43}$.

Sowohl das Scammonium selber, als die daraus dargestellte Scammonsäure wird durch längeres Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Es geht eine flüchtige, stark riechende Säure fort, zugleich scheiden sich an der Oberfläche der Flüssigkeit Oeltropfen aus, die allmälig krystallinisch erstarren und durch mehrmaliges Auswaschen gereinigt werden können. In der Mutterlauge befindet sich Zucker. Jener krystallinische Körper hat den Namen Scammonolsäure erhalten, ihre Zusammensetzung ist, nach Keller, $C_{36}H_{36}O_7$, nach Spirgatis hingegen $C_{32}H_{30}O_6$, was wiederum übereinstimmt mit Mayer's Jalappinolsäure. Die Säure ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und Alkohol. Diese Lösungen reagiren stark sauer.

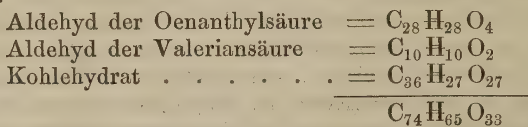
Nach einer späteren Untersuchung von Keller sollen die früher erhaltenen Zersetzungsproducte nicht rein sein. Er stellt diese Körper jetzt so dar, dass er reines Scammonium in alkoholischer Lösung mit dem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure mischt oder mit trockenem Salzsäuregas übersättigt; es erleidet nach achttägiger Einwirkung eine Zersetzung, und beim Verdünnen der Flüssigkeit mit Wasser scheidet sich ein nach und nach krystallinisch werdender, weisser Körper aus, welchen man so lange mit Wasser wäscht, als dasselbe sauer reagirt und sich mit Kalilauge gelb färbt. Darauf wird er nochmals in sehr verdünnter Kalilauge und endlich wiederholt in Wasser umgeschmolzen und erscheint nunmehr als blättrige, cholesterinartige Masse, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol grossblättrige Krystalle des klinorhombischen Systems liefert, welche, anfangs geschmacklos, allmälig ein Kratzen im Schlunde bewirken und auf heissem Wasser umgeschmolzen bei 37° bis 38° C. zu einer spröden, glänzenden Masse erstarren. Die Zusammensetzung dieses Körpers ist $= C_{28}H_{28}O_4$, d. h. einer dem Aldehyd der Oenanthylsäure isomeren oder polymeren Substanz. Die alkoholische Lösung desselben ist völlig neutral.

Wird die von diesem Zersetzungsproduct des Scammoniums ge-

trennte schwach gelbliche, schwefelsäurehaltige Flüssigkeit mit Aether geschüttelt, so bildet derselbe auf der Oberfläche eine dunkelweingelbe Schicht, die, abgesondert und der Verdunstung ausgesetzt, einen Körper hinterlässt, der sich als ein Aldehyd dadurch charakterisirt, dass er mit Ammoniak deutliche aus Rhomboëdern und Würfeln bestehende Krystallisationen liefert, und Silbersalze mit Leichtigkeit reducirt. Dieser Körper ist wahrscheinlich das Aldehyd der Valeriansäure ($C_{10}H_{10}O_2$). Beim Erhitzen der alkoholischen Lösung mit Aetzkali erhält man valeriansaures Kali unter tief braungelber Färbung, gebildet aus dem vorerwähnten Aldehyd. Bei der früheren Methode der Spaltung trat dieselbe geradezu als flüchtige Säure auf.

Neutralisirt man endlich die mit Aether erschöpfte Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron, destillirt Alkohol und Aether ab, dampft die rückständige Flüssigkeit zur Trockne ein und zieht den Rückstand mit Alkohol aus, so erhält man einen dunkelgelb gefärbten Syrup, welcher nach dem Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure die Reactionen des Zuckers zeigt. Jedenfalls hat man es hier mit einem Kohlehydrat zu thun, dessen Zusammensetzung durch die Formel $C_{12}H_9O_9$ ausgedrückt wird. Vielleicht enthält der Syrup auch Glycerin, Aether scheidet weisse Flocken daraus ab.

Keller nimmt an, dass aus 1 Aeq. Scammonium $= C_{76}H_{67}O_{35}$ sich bilden:

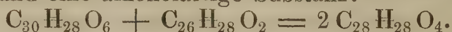


Aldehyd der Oenanthylsäure	$= C_{28}H_{28}O_4$
Aldehyd der Valeriansäure	$= C_{10}H_{10}O_2$
Kohlehydrat	$= C_{36}H_{27}O_{27}$
	$C_{74}H_{65}O_{33}$

Die Differenz erklärt sich nach ihm dadurch, dass in dem Scammonium wahrscheinlich auch noch der Aldehyd der Ameisensäure enthalten ist.

Wird der durch Zersetzung des Scammoniums mit concentrirter Schwefelsäure erhaltene, dem Oenanthylaldehyd isomere Körper im Destillationsapparat mit Kalilauge erhitzt, so löst er sich zu einer opalisirenden Flüssigkeit auf, aus der sich beim Erkalten ein Kalisalz in schönen Krystallflittern abscheidet. Zugleich verflüchtigt sich eine Substanz, welche sich in der Vorlage zu gallertartigen Flocken verdichtet, aus $C_{26}H_{28}O_2$ zusammengesetzt ist, bei 40° C. schmilzt und das Verhalten eines Alkohols zeigen soll.

Durch Zusatz von Schwefelsäure zu der Flüssigkeit, worin das erwähnte Kalisalz nebst freiem Kali enthalten ist, scheiden sich weisse Flocken ab, die sich in der Wärme zu öligen Tropfen vereinigen. Beim Erkalten erstarren diese zu einer schön atlasglänzenden Masse, deren Auflösung in Alkohol stark sauer reagirt. Die Formel für diesen Körper ist $= O_{30}H_{28}O_6$; das Silbersalz, dargestellt durch Fällung einer alkoholischen, mit Ammoniak schwach übersättigten Lösung mit salpetersaurem Silber, hat die Zusammensetzung $AgO \,.\, C_{30}H_{27}O_5$ oder $Ag \,.\, C_{30}H_{28}O_6$. Durch Einwirkung des Kalis wird also das neutrale Zersetzungsproduct des Scammoniums durch Schwefelsäure gespalten in eine Säure und eine alkoholartige Substanz:



$$C_{30}H_{28}O_6 + C_{26}H_{28}O_2 = 2\,C_{28}H_{28}O_4.$$

Den als Alkohol bezeichneten Körper erhält man direct aus dem Scammonium, wenn man dasselbe mit nicht zu concentrirter Kalilauge

im Destillationsapparat zum Kochen erhitzt, wobei er sich verflüchtigt. Die Bildung dieses Körpers erfolgt auch mit Barytwasser, desgleichen aus Jalappin. Er muss nothwendig dem früher durch Erhitzen des Scammoniums mit Kalilauge und Zersetzen durch Schwefelsäure erhaltenen Spaltungsproduct beigemengt gewesen sein.

Wird eine alkoholische Lösung von Scammonium im Kochen mit Kalihydrat versetzt, so färbt sie sich sogleich gelb und setzt später dunkle Flocken ab, die durch weiteren Zusatz von Alkohol vollständig abgeschieden werden. Die überstehende Flüssigkeit enthält valeriansaures Kali und die schon erwähnte alkoholartige Verbindung, welche letztere sich beim Verdünnen mit vielem Wasser abscheidet. Dampft man die von dem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockne ab, so kann aus dem Rückstande durch Destillation mit Schwefelsäure Valeriansäure gewonnen werden.

Keller hat noch die Beobachtung gemacht, dass sich silberglänzende Blättchen ausscheiden, wenn man schweflige Säure in die mit Ammoniak versetzte, weingeistige Lösung des Scammoniums leitet, was als weiterer Beweis für die Gegenwart aldehydartiger Körper in dem Harze dienen kann. *Wp.*

Scapolith. Dieser Name wird verschieden gebraucht, indem man früher verschiedene, zum Theil zersetzte Varietäten des Wernerit mit dem Namen Scapolith, Wernerit, Mejonit, Nuttalith, Glaukolith, Ekebergit u. s. w. bezeichnete, welche vermeintliche Species gegenwärtig entweder den Namen Wernerit oder Skapolith führt, bisweilen werden auch jetzt noch die Varietäten getrennt benannt, weil die Zusammensetzung Unterschiede zeigte, welche meist nur die Folge von beginnender oder weiter vorgeschrittener Zersetzung sind, wie namentlich bei den ausschliesslich Skapolith genannten Vorkommnissen. Das Weitere siehe unter Wernerit. *K.*

Scaptin, von σκάπτειν, scharren, kratzen, ist eine Benennung für eine Art Extractivstoff, welcher im Schlunde ein eigenthümliches Kratzen erregt. Die Seifenkrautwurzel enthält einen solchen Stoff, so auch, nach Radig, das Fingerhutkraut. Es versteht sich übrigens, dass eine solche Uebereinstimmung im Geschmacke keineswegs die sonstige Identität bedingt. *Wp.*

Scarbroit. Das dem Kollyrit verwandte Mineral aus dem Kalksteine der Küste von Scarborough in England enthält nach Vernon[1]), 7,9 Proc. Kieselsäure, 42,7 Thonerde, 48,5 Wasser, 0,8 Eisenoxyd, ist unkrystallinisch, im Bruche muschelig, wenig glänzend im Striche, hängt stark an der Zunge und hat das specif. Gewicht = 1,485. *K.*

Schaalwerden. So bezeichnet man gewisse Zersetzungen verschiedener Flüssigkeiten, wobei sie namentlich den eigenthümlichen Geschmack verändern oder einbüssen: so beim Essig das Abstehen durch Fäulniss und Bildung von Schimmel und Infusorien, beim Bier das Geschmackloswerden nach Entweichen der Kohlensäure.

Schachtelhalm s. Equisetum.

---

[1]) Philos. Magaz. 1828, S. 178.

Schachtöfen. Mit diesem Namen bezeichnet man alle Oefen, deren innerer Raum von verhältnissmässig bedeutender Höhe, geringerem in den verschiedenen Höhen meistens nicht sehr differirenden Querschnitt und oben offen ist. Es ist dabei gleichgültig, ob dieser Raum nur zur Aufnahme der zu erhitzenden Substanz dient — in diesem Falle liegen die Herde ausserhalb und nur dieFlamme und erhitzten Gase des Brennmaterials werden in den Schacht geleitet — oder die zu erhitzende Substanz und das Brennmaterial werden von oben aus schichtenweise eingestürzt. Der Luftzutritt findet an dem unteren Ende des Ofens statt und der Zug wird nur durch das Aufsteigen der erhitzten Verbrennungsproducte erzielt, sie werden dann Schachtöfen ohne Gebläse oder Zug-Schachtöfen genannt und dienen bei allen metallurgischen Processen nur als Röstöfen, oder es wird die Luft durch Gebläse eingepresst; sie heissen alsdann Gebläseschachtöfen. Die obere freie Oeffnung wird die Gicht genannt. Nur Marmont hat zu Neuberg in Steiermark behufs Eisenschmelzen einen Schachtofen ohne Gebläse angewandt, jedoch ohne befriedigendes Resultat. Je nach der Höhe ihrer Schachte pflegt man die Schachtöfen auch mit dreierlei Namen zu belegen. Hohöfen nennt man die Schachtöfen, deren Schacht mehr als 12 Fuss hoch, Halb-Hohöfen, deren Schacht zwischen 12 und 6 Fuss hoch, Krummöfen, deren Schacht unter 6 Fuss hoch ist.

Fig. 11 stellt einen möglichst einfachen Schachtofen dar, wie er in der Gegend von Giessen zum Kalkbrennen gebräuchlich. Man bildet

Fig. 11.



den Ofen aus demselben Kalkstein ohne Mörtel an einer abhängigen Stelle, so dass man ebenso leicht auf der Höhe bei *a* den Kalk heran-

bringen, wie unten bei *d* heizen und nach dem Brennen den Kalk ausziehen und abfahren kann. Aus den festeren und grossen Kalkstücken wird das Gewölbe *c* gebaut, der ganze Schacht mit Kalkstücken, die nach obenhin von immer kleineren Dimensionen aufgeschüttet werden, gefüllt, dann ein langsam heizendes Schmauchfeuer angezündet, damit plötzliche Erhitzung nicht den Einfall des Gewölbes *cc* veranlasse, und allmälig durch Nachschüren mit Holz die erforderliche Hitze erzeugt. Sobald der Kalk gahr gebrannt ist, hört man zu feuern auf. Es ist bei dieser Art Oefen nicht wohl möglich, ohne die unteren Steine zu überhitzen und ohne grossen Verlust an Brennmaterial die oberen gahr zu brennen, auch wenn man, wie an manchen Orten üblich, den Ofen aus wirklichem Mauerwerk bildet, zwischen *a* dem Aschenfall und *b* dem aus grossen Kalkstücken gebildeten Raum für das Feuerungsmaterial einen Rost herstellt, indem man ein durchbrochenes Gewölbe einmauert, wie Fig. 12 und 13 zeigt.

Eig. 12.

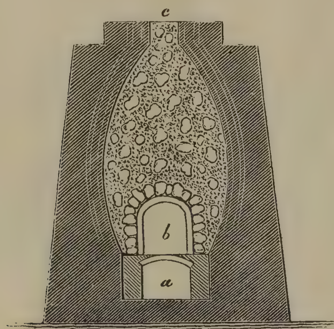
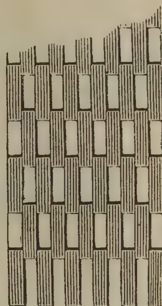
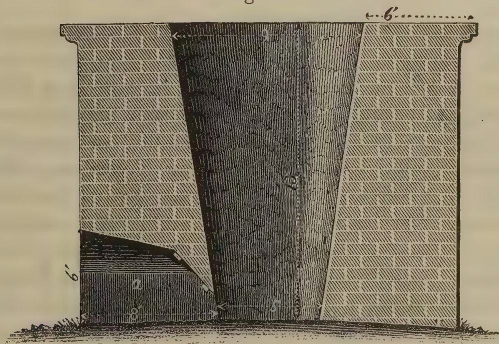


Fig. 13.



Zur Feuerung mit Steinkohlen bedient man sich eines Schachtofens von der Form wie Fig. 14 zeigt, in den man schichtenweise

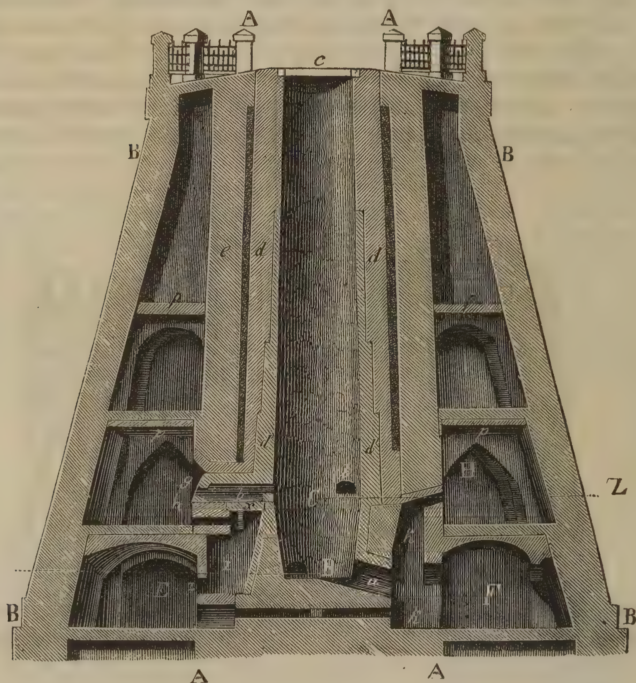
Fig. 14.



Steinkohlen und Kalkstein stürzt. Es befinden sich in solchen Oefen unten drei Oeffnungen von der Form *a*. Man schiebt erst durch dieselben Holz ein, entzündet damit die darauf geschütteten Steinkohlen, bedeckt diese mit Kalkstücken, giebt wieder Kohlen, dann Kalk auf und sofort. Durch das Verbrennen der Kohlen sinkt der Kalk auf die

Sohle des Ofens, wo man ihn durch die Oeffnungen *a* auszieht und oben neue Kalk- und Kohlenschichten aufgiebt. Auf diese Weise ist ein ununterbrochener Betrieb möglich. Um einen solchen continuirlichen Betrieb auch mit Torf oder Holz zu ermöglichen und verhältnissmässig grosse Quantitäten Kalk produciren zu können, hat man ähnliche Oefen mit getrennter seitlicher Feuerung angelegt; die vollkommensten Oefen der Art sind in Rüdersdorff unweit Berlin in Gebrauch. Aus Fig. 15

Fig. 15.



ist die Einrichtung leicht zu verstehen. Die in dem Schachte *c C* befindlichen Kalksteine werden erhitzt, indem man auf drei, vier oder fünf gleichmässig um den Schacht herum vertheilten und in gleicher Höhe liegenden Feuerungen *b* mit dem Roste *x* und dem Aschenfall *z* das flammende Brennmaterial verbrennt, wobei von dem Gewölbe *h* aus nachgeschürt wird. Unterhalb und zwischen den Feuerungen liegen die Auszugöffnungen *a* für den gahr gebrannten Kalk, zu denen die ringförmig den Ofen umgebenden Gewölbgänge *EF* Zutritt gestatten. *k* ist ein senkrecht aufsteigender Canal, in dem die Luft, welche beim Ziehen des Kalkes sich an diesem sehr stark erhitzt, aufsteigt, wodurch die Arbeiter vor Belästigung durch die Hitze geschützt werden. So lange nicht Kalk gezogen wird, sind die Oeffnungen *a* durch eiserne Platten geschlossen.

Fig. 16 zeigt einen schwedischen Eisenröstofen. Bei diesem bildet die Feuerung eine horizontale, diametrale Gasse, deren Querschnitt in *d* mit dem Rost- und Aschenfall *e* sichtbar ist. *c* ist ein aus Eisenplatten gebildetes Dach, welche das Feuer vor den in den Schacht *a* eingeschütteten Erzen schützt, jedoch so aufgesetzt ist, dass zwischen ihm und dem Mauerwerk *d* hinreichender Raum zur Verbrei-

tung der auf *e* entwickelten Flamme in *a* bleibt. *b b* sind die Oeffnungen, aus denen das geröstete Erz abgezogen wird. *A* ist die Gichtöffnung. Aehnliche, wie die verschiedenen Schachtöfen ohne Gebläse hier beschriebenen, mit etwas abweichender Form des Schachtes und abweichender Form der Heiz- und Ziehöffnungen sind vielfach bei metallurgischen Processen üblich [1]).

Fig. 16.

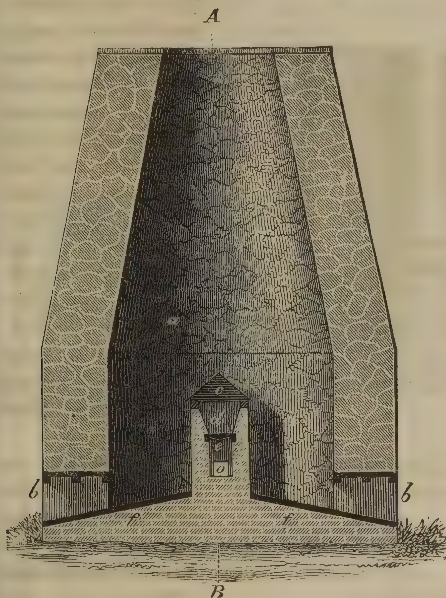
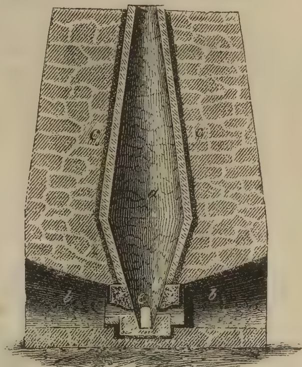


Fig. 17.



Von den Schachtöfen mit Gebläse ist die wichtigste Form die beim Eisenschmelzen unter dem Namen Hohofen benutzte; die genaue Beschreibung und Abbildung eines solchen Ofens s. Art. Eisen. Jetzt werden die aus der Gicht der Hohöfen abziehenden Gase vielfach benutzt, indem man dieselben mit comprimirter erhitzter Gebläseluft mengt und verbrennt, und entweder in Flammöfen zum Puddeln und Schweissen oder meistens unter Dampfkesseln benutzt nach den von Faber du Faur in Wasseralfingen zuerst getroffenen Einrichtungen [2]).

Der Blauofen unterscheidet sich von dem Hohofen am wesentlichsten dadurch, dass er eine geschlossene Brust hat, d. h. dass zwischen dem Tümpel- und Wallstein sich keine Oeffnung befindet, aus der ein Theil der Flamme hervortritt. In Fig. 17 stellt *a* den Schacht, *b b* die Formgewölbe dar, *e* ist ein Canal, der zu dem mit Gestübe verstopften Stichloch führt.

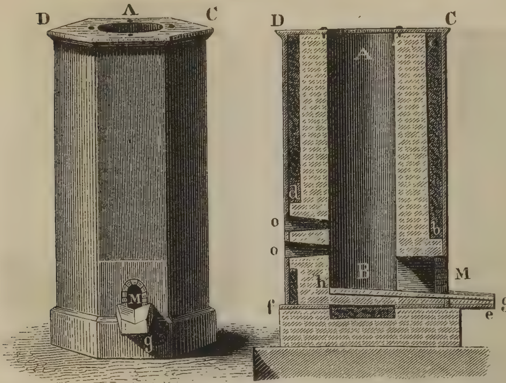
Cupolöfen nennt man Schachtöfen, welche zum Umschmelzen des Roheisens behuf feineren Gusses dienen. Sie erhalten meistens statt des Umfassungsgemäuers eine aus Eisenplatten gebildete Umhüllung. Es ist vorzuziehen, diese aus einzelnen Platten statt aus einem in einem Stück

---

[1]) Knapp, chem. Technol. Bd. I, S. 609 ff.; — Scherer Metallurgie, Bd. I, S. 76 u. 77. — [2]) Dingler's polyt. Journ. Bd. LXXX, S. 235; Bd. LXXXVIII, S. 264 u. 276; Bd. LXXXIX, S. 190; Bd. XCVI, S. 92; Bd. CXVI, S. 363 u. 368; Bd. CXX, S. 237; Bd. CXXVII, S. 261; Bd. CXXXXVI, S. 203.

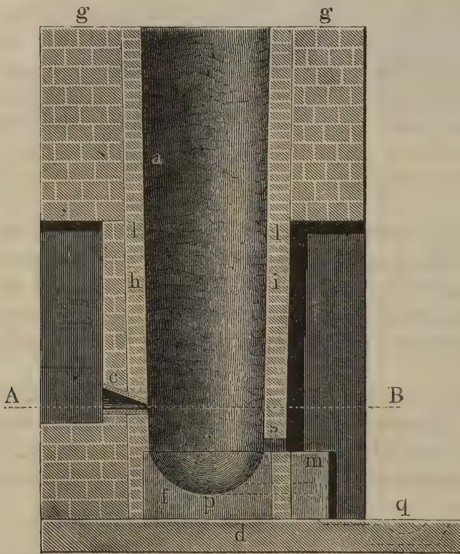
gegossenen Cylinder zu bilden, weil erforderliche Reparaturen leichter zu bewerkstelligen sind. Diese Umhüllung wird um einen aus feuerfesten Steinen gebildeten Schachtofen aufgestellt, jedoch so, dass ein Zwischenraum bleibt, der mit Sand ausgefüllt werden kann, wie Fig. 18 *b* und *d* zeigt, bei *o* münden die Formen ein, *hg* ist die geneigte Sohle des Schachtes, *M* eine grössere Oeffnung, die während des Betriebes bis auf ein Stichloch mit feuerfesten Steinen sorgfältig vermauert ist. Nachdem genügend Eisen eingeschmolzen, wird das mit Thon verschlossen gehaltene Stichloch aufgestossen und das Eisen entweder direct in die Formen abgeleitet oder in Kellen aufgefangen und mit diesen zu den Formen getragen.

Fig. 18.



Tiegelöfen nennt man diejenigen Gebläseschachtöfen, welche an ihrem unteren Ende eine Vertiefung von geringerem Durchmesser als der Schacht selbst besitzen, in der sich die geschmolzenen Metalle und darauf die Schlacken sammeln. Wenn wie in Fig. 19 bei *s* eine Oeffnung angebracht ist, durch welche ein Theil der Flamme austritt und die Schlacken abfliessen können, wenn sie sich ansammeln, so ist es ein Tiegelofen mit offener Brust. Hat sich soviel Metall gesammelt, dass dasselbe ebenfalls bei *s* durch die Brustöffnung auf der nach einer Seite geneigten Oberfläche des Vorherdes *m*, auf der Schlackentrift oder Schlackengasse abfliessen würde, so öffnet man den

Fig. 19.



Stich *p*, einen kleinen Canal, der an der tiefsten Stelle des Tiegels *o* mündet, indem man den Thonpfropf, welcher ihn dort verschlossen hielt, hineinstösst, und lässt das Metall durch den Canal *p* nach dem Stichtiegel *q* abfliessen.

Einen Tiegelofen oder Stichtiegelofen mit geschlossener Brust stellt Fig. 20 dar. Es sammelt sich hier in dem Tiegel unmittelbar unter der Form *e* auf der bis zu dieser ansteigenden Gestübesohle *d* Metall und Schlacke, und beide werden zusammen in den Stichtiegel *c* abgelassen.

Die Sumpföfen sind eigentlich nichts weiter als Tiegelöfen mit offener Brust und erweitertem Tiegel, so dass letzterer unter der Brustmauer *i*, Fig. 21, weg in den Vorherd *m* reicht. Hier können die sich

Fig. 20.

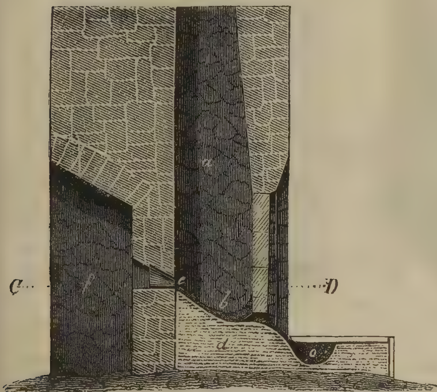
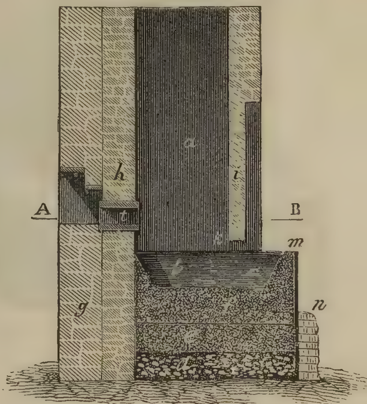


Fig. 21.



ansammelnden und erkaltenden Schlacken abgehoben werden; endlich sticht man bei *c* das Metall in einen an der Seite des Ofens liegenden Stichtiegel ab.

Fig. 22, 23 u. 24 (s. f. S.) stellt einen Sumpfofen dar, wie er beim Zugutmachen von werthvollen Silber-, Kupfer- und Zinnerzen häufig Anwendung findet. Die Verbrennungsproducte, gemischt mit Erzstaub, begeben sich aus demselben durch *C* in die dahinter liegenden Kammern *ww*, wo sich der letztere absetzt, ehe die gasförmigen Producte nach dem Schornstein *s* abziehen. Diese Oefen werden nur bis zu der Oeffnung *b* mit Brennmaterial und Beschickung gefüllt und beides durch diese Oeffnung aufgegeben; *qq* sind die Abzüchte, Canäle zur Trockenhaltung des Ofens, überdeckt mit dem Fundament des eigentlichen Ofens, auf dem eine dicke Schlackenschicht *p* ausgebreitet ist, welche mit der festgestampften Lehmschicht *n* überdeckt ist. Diese ist mit der Gestübeschicht *m* bekleidet, welche den Sumpf bildet, der bis ausserhalb der Brustöffnung *e* sich erstreckt. Die abfliessende Schlacke nimmt ihren Weg über die Schlackentrift *d*, das im Sumpf angesammelte Metall kann man durch den an seinem tiefsten Punkt mündenden Stichcanal *o* nach dem Stichherd *u* abfliessen lassen, *v* ist die eiserne Vorherdplatte.

Fig. 22.

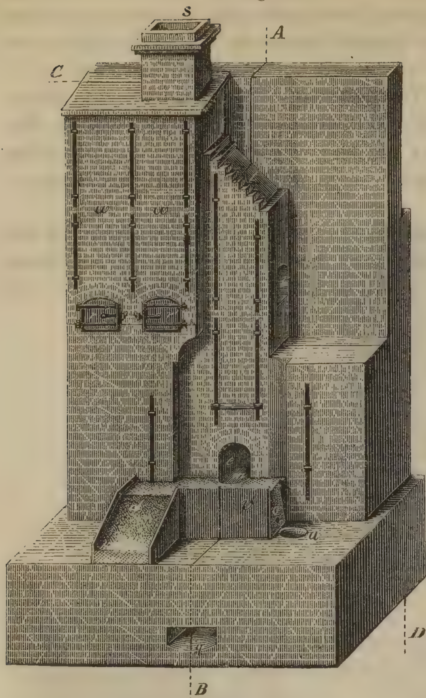
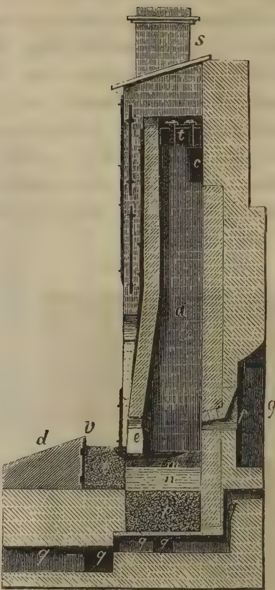


Fig. 23.



Eine dritte Art, die Spur- oder Augenöfen, sind ebenfalls zweierlei Art, entweder mit offenem oder geschlossenem Auge;

Fig. 24.

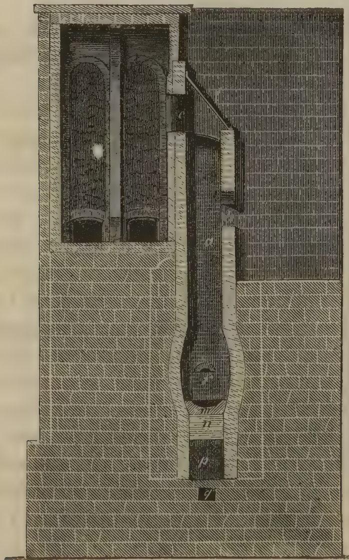


Fig. 25.

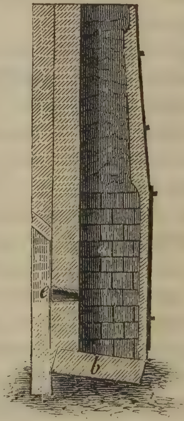


Fig. 25, 26 und 27 zeigen deren Construction. Der Wind wird durch eine oder drei Formen *e* eingeblasen, die sich auf dem nach der Vorderwand geneigten Bodenstein *b* ansammelnden Schmelzproducte fliessen abwechselnd in den einen oder anderen der im Vorheerde stehenden

Fig. 26.

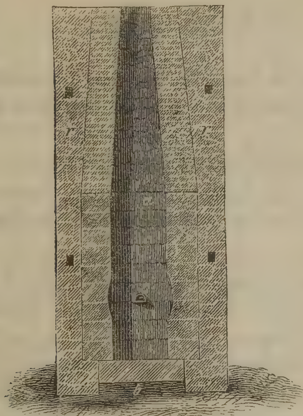
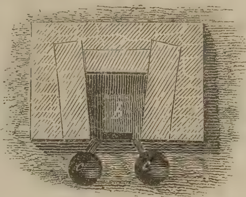


Fig. 27.



Spurtiegel *c c* während des ganzen Betriebes ab. Wegen der beiden neben einander liegenden Spurtiegel nennt man diese Oefen auch Brillenöfen.

Fig. 28 und 29 zeigen einen Augenofen mit geschlossenem Auge. Die Schmelzproducte aus dem in seinem oberen Theile *v* erweiterten

Fig. 28.

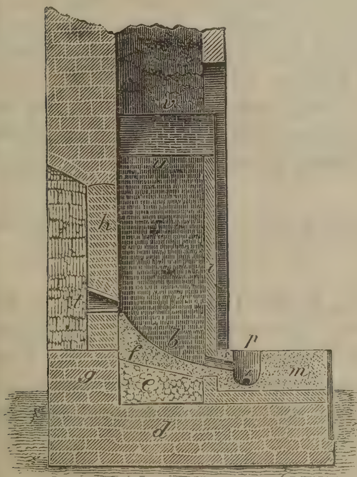
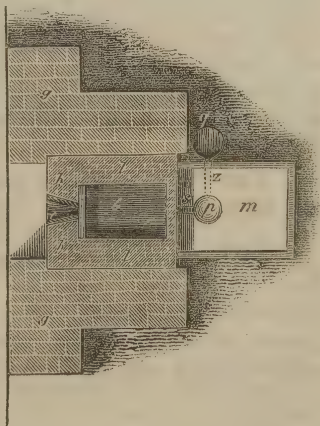


Fig. 29.



Schachte *a* fliessen unterhalb der Form *t* auf der aus Gestübe gebildeten Sohle *f*, welche auf einer Schlackenschicht *e* auf dem Fundamente *d* ruht, durch den kleinen Canal, das geschlossene Auge *s*, in den unteren Theil des Spurtiegels *p* ein. Wenn dieser in dem Vorheerd *m* liegende Raum gefüllt, kann er durch den an seiner tiefsten

Stelle mündenden Canal, den Stich z, in den Stichtiegel q abgestochen werden.

Zu den Schachtöfen kann man auch die in neuerer Zeit sehr vervollkommneten und vielfach mit überraschendem Nutzen angewandten Gas-Generatoren rechnen [1]).

Siehe auch Art. Oefen, Bd. V, S. 630 ff. *V.*

Schafgarbe, *Achillea*, eine zu der Familie der *Compositae* gehörende Pflanzengattung, von denen zwei Arten hauptsächlich gebraucht und untersucht sind.

A. nobilis L., die edle Schafgarbe, enthält in den Blättern, wie in den Blumen und den Samen etwa 0,002 Thle. ätherisches Oel, ausserdem Gerbstoff, Essigsäure und nicht flüchtige organische Säure (Bley).

A. millefolium L. Die gewöhnliche Schafgarbe enthält in den Blättern und Blüthen (in 1000 Thln. 0,5 bis 1 Thl.), den Samen (in 1000 Thln. nur 0,25 Thl.), und in der Wurzel weniger ätherisches Oel als die vorhergehende Art; ob die verschiedenen Oele identisch sind, ist nicht untersucht (Bley [2]).

Das Kraut soll ausserdem, nach Zanon, Achillein und Achilleasäure enthalten (s. d. Art. 2te Aufl. Bd. I, S. 130 u. 131); nach Hlasiwetz [3]) ist diese Säure, welche in dem Kraut an Kalk gebunden enthalten ist, Aconitsäure. Das trockene Kraut giebt 13,5 Proc. Asche (Bd. I, S. 130). *Fe.*

Schafgarbenöl, ein flüchtiges Oel, welches aus den Blumen der Schafgarbe, *Achillea millifolium* L., durch Destillation mit Wasser gewonnen wird. Die Ausbeute ist sehr gering. Es ist dickflüssig, leichter als Wasser und variirt in der Farbe. Die auf trockenem Boden gewachsene wollige und gedrungene Pflanze liefert, nach Forcke [4]), ein blaues Oel, die auf feuchten Plätzen vorkommende dagegen ein gelbes, ein Gemenge von beiden ein grünes Oel. Nach Bley ist das ätherische Oel des Krautes blau, der Samen schmutzig grün, der Wurzel fast farblos.

Das Oel von *Achillea nobilis* L., ist nach Bley gelblich, dickflüssig, etwa wie Rosenöl. *Wp.*

Schafmilch. (Vergl. Bd. IV, S. 280.) In neuester Zeit haben Filhol und Joly [5]) die Milch von Schafen verschiedener Racen untersucht und hierbei einen grossen Unterschied besonders im Fettgehalt gefunden; es ist aber nicht ermittelt, ob dieser Unterschied ein zufälliger oder ob er constant ist. Die sechs Milchproben erga-

---

[1]) Schinz, Wärmemesskunst. Stuttgart 1858, S. 180 ff.; auch Dingler, polyt. Journ. Bd. XCIII, S. 417; ebendas. Bd. LXXXIX, S. 113. — [2]) Archiv der Pharm. Bd. I. S. 69; Bd, II, S. 123; Trommsdorf's N. Journ. Bd. XVI, 1, S. 245; Bd. XXIV, 2, S. 212. — [3]) Bericht d. Wien Akad. Bd. XXIV, S. 268; Chem. Centralbl. 1857, S. 735; Kopp u. Will's Jahresber. 1857, S. 331. — [4]) Archiv der Pharm. Bd. XVII, S. 176. — [5]) Compt. rend. de l'acad. T. XLVII, p. 1013; Chem. Centralbl. 1859, S. 158.

ben von Schafen 1 und 2 der Dishleyrace (engl.), 3 der Southdownrace (engl.), 4 des Merinoschafes, 5 der Race von Laraguais, 6 der von Tarascon:

	1	2	3	4	5	6
Caseïn	7,5	7,9	6,5	9,0	8,3	8,0
Butter	5,0	3,7	4,0	7,6	10,4	10,4
Zucker	5,8	5,3	4,6	4,4	4,2	4,2
Extractivstoff und Salze	0,7	5,5	0,7	0,6	0,1	0,1
Wasser	81,0	82,6	84,2	78,4	77,0	77,2

Fe.

Schafthalm s. Equisetum.

Schafwasser, syn. Amniosflüssigkeit.

Schafwolle s. Wolle.

Schalenblende s. Zinkblende.

Schalstein s. Wollastonit.

Schapbachit. Wismuthbleierz, Silberwismuthglanz, Wismuthisches Silber, Wismuthsilbererz, *Bismuthic Silver*, *Bismuth Silver*, *Bismuth sulfuré plumbo-argentifére*, ist ein vormals auf einem im Gneiss aufsetzenden Gange in Begleitung von Kupferkies, Gelbeisenkies, Bleiglanz und Quarz auf der Friedrich-Christians-Grube im wilden Schapbach (daher Schapbachit genannt) auf dem Schwarzwalde vorgekommenes Mineral, welches derb und eingesprengt, zuweilen in zarten nadel- und haarförmigen Prismen krystallisirt vorkommend gefunden wurde, licht bleigrau gefärbt, dunkler anlaufend, undurchsichtig, metallisch glänzend, weich, milde ist, vor dem Löthrohre sehr leicht schmilzt, die Kohle mit Blei- und Wismuthoxyd beschlägt und ein Silberkorn giebt. Klaproth [1]) fand darin 15,0 Silber, 33,0 Blei, 27,0 Wismuth, 4,3 Eisen, 0,8 Kupfer, 16,3 Schwefel, woraus sich keine genügende Formel entwickeln lässt, weil das Mineral wahrscheinlich nicht rein ist. *K.*

Schaumgyps, Gypsblüthe, s. unter Gyps, Bd. III, S. 751.

Schaumkalk, Schaumspath, Schaumstein s. Arragonit, 2te Aufl. Bd. II, Abth. 1. S. 203.

Scheel, syn. Wolframmetall.

Scheelbleierz, Scheelbleispath s. Stolzit.

Scheelerz, syn. Scheelit.

Scheelit, Schwerstein, Scheelerz, Scheelspath, Tungstein, *Schéelin calcaire*, *Tungstate of lime.* Dieses Mineral ist wolframsaurer (scheelsaurer) Kalk $= CaO . WoO_3$. Derselbe

[1]) Dessen Beiträge Bd. II, S. 297.

krystallisirt quadratisch, vorherrschend pyramidal, entweder die quadratische Pyramide P∞ mit den Endkanten = 108° 12′, den Seitenkanten = 112° 1′ oder die Combination P∞ . P bildend, auch tafelartig durch die Basisflächen o P. Die Krystalle sind aufgewachsen, einzeln oder verwachsen, bilden kugelige Gruppen, oder das Mineral findet sich derb, körnig und eingesprengt, ist ziemlich deutlich spaltbar nach der quadratischen Pyramide P, deren Endkanten = 100° 40′, die Seitenkanten = 129° 2′ sind, undeutlich nach P∞ und o P, im Bruche muschelig bis uneben, farblos, grau, gelb, braun, roth, weiss, wachsartig glänzend mit Uebergängen in den Demantglanz, durchscheinend bis an den Kanten, Strich weiss, Härte = 4,5 bis 5,0, spröde, specif. Gewicht = 5,9 bis 6,2. Vor dem Löthrohre schmilzt der Scheelit schwierig zu einem durchscheinenden Glase, giebt mit Borax ein heiss klares, kalt milchweisses, mit Phosphorsalz in der Reductionsflamme ein heiss grünes, kalt blaues Glas. In Salz- oder Salpetersäure ist er löslich, Wolframsäure ausscheidend, in Kalilauge desgleichen, Kalk ausscheidend. Er findet sich auf Lagern und Gängen in Böhmen, Sachsen, am Harz, in Cumberland u. s. w. *K.*

Scheelmetall, Scheelverbindungen, syn. für Wolfram u. Wolframverbindungen.

Scheelsäure s. Wolframsäure und Wolframocker.

Scheelsches Grün, Schwedisches Grün, das jetzt weniger mehr gebrauchte arsenigsaure Kupferoxyd, auch als Mineralgrün bezeichnet (s. Bd. V, S. 298), obgleich das eigentliche englische Mineralgrün ein Gemenge von arsenigsaurem mit kohlensaurem Kupferoxyd ist.

Scheelsches Süss, syn. Glycerin (s. Bd. III, S. 633).

Scheelspath s. Scheelit.

Scheererit, ein fossiles in der Braunkohle von Uznach (Schweiz) vorkommendes Harz; nach Macaire Princep von der Zusammensetzung CH_2 (s. Bd. III, S. 829).

Scheidekunst, so ward früher die Chemie bezeichnet, die Chemiker als Scheidekünstler.

Scheiden, Scheidung. Viele chemische Operationen haben bekanntlich den Zweck, verschiedenartige Körper von einander zu scheiden; in technischer Beziehung bezeichnet man als „Scheiden“ im engeren Sinne vorzugsweise das Scheiden von Gold und Silber und hauptsächlich die Trennung derselben mittelst Salpetersäure oder Schwefelsäure, eine Operation, die in den Scheideanstalten oder Scheidereien vorgenommen wird (s. Affiniren, 2. Aufl. Bd. I, S. 334).

Scheidung heisst also die Methode der Trennung verschiedenartiger Körper; der Ausdruck war früher besonders bei metallurgischen Operationen gebräuchlich, namentlich solcher, welche zur Trennung von Silber und Gold unter einander, oder gleichzeitig von Kupfer dienten; man hatte bei Scheidung auf trockenem Wege besonders zwei Methoden:

„durch Guss und Fluss“ oder „durch Cementation“ (s. Bd. I, S. 334 u. 335); auf nassem Wege die Scheidung „durch die Quart“, d. i. mittelst Salpetersäure (s. Bd. I, S. 60), oder die neuere Scheidung mittelst Schwefelsäure (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 335).

Scheidestein s. Topfstein.

Scheidetrichter nennt man eine Vorrichtung, welche zur Sonderung von Flüssigkeiten verschiedener Dichtigkeit, die sich nicht mit einander mischen, z. B. von flüchtigen Oelen und Wasser, von Aether und Wasser u. s. w., dient. Der Scheidetrichter hat entweder die Form eines gewöhnlichen Trichters, oder ist oben so weit zusammengezogen, dass nur eine gewöhnliche Flaschenmündung bleibt, die mit dem Finger oder einem Stöpsel verschlossen werden kann; das Abflussrohr ist entweder ganz nach Art der gewöhnlichen Trichter oder in der Quere mit einem Hahn versehen, mittelst dessen man sie verschliessen und öffnen kann. Beim Gebrauch des Scheidetrichters giesst man die zu sondernden Flüssigkeiten hinein, indem man das Abflussrohr mit dem Finger oder mittelst des Hahns verschlossen hält; nachdem sich die Flüssigkeit in zwei Schichten getrennt hat, lässt man unter vorsichtiger Oeffnung des Hahns die schwerere Flüssigkeit ablaufen. Durch Oeffnen oder Verschliessen der obern Oeffnung mit dem Finger kann man das Abfliessen noch weiter reguliren.

Der Scheidetrichter lässt sich durch eine andere Vorrichtung ersetzen. Diese besteht aus einer Flasche, deren Mündung mit einem Korke verschlossen wird. In diesem sind zwei gerade Glasröhren angebracht, wovon die eine bis an den Boden der Flasche reicht, die andere aber nach innen nicht über den Kork hervorragt. Beim Gebrauch werden die Flüssigkeiten in die Flasche gegossen, so jedoch, dass sie sich nicht ganz damit füllt, der Kork mit den Röhren wird darauf befestigt und die Flasche umgekehrt. Das kürzere Rohr hält man so lange mit dem Finger verschlossen, bis sich die Flüssigkeiten gehörig getrennt haben, dann lässt man die eine abfliessen, indem der Finger weggezogen wird. Der Abfluss erfolgt regelmässig, indem durch das längere Rohr Luft eindringt und auf der Oberfläche der Flüssigkeit innerhalb der Flasche einen gleichmässigen Druck ausübt. *Wp.*

Scheidewasser heisst die Salpetersäure, weil sie zum Scheiden von Gold und Silber dient.

Scheidung durch die Quart s. Scheiden, Scheidung.

Schellack. *Lacca in tabulis.* In dem Art. Gummilack, Bd. III, S. 739, ist die Gewinnung desselben durch Schmelzen und Durchpressen des Gummilackes durch einen Beutel von Zeug beschrieben worden. Normandy[1]) hat sich folgende Methode der Schmelzung patentiren lassen. Ein schmiedeeisernes Rohr wird in Form eines Schlangenrohres so gewunden, dass die Windungen einen Trichter bilden, dessen Seiten unter einem Winkel von 60^0 gegen einander geneigt sind. Ueberzieht man die Innenseite mit feinem Drahtsieb, füllt den Trichter mit Gummilack und leitet Dampf von ungefähr 3 At-

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. XCVII, S. 452.

mosphären Druck, oder etwa 135°C. Temperatur durch das Schlangenrohr, so schmilzt der Schellack und filtrirt; lässt man ihn dann auf ein Paar durch Wasser feucht und kalt erhaltene Metallwalzen laufen, so erhält man ihn leicht in der beliebten Form dünner Blätter. Hierbei ist in der That die sonst nicht geringe Gefahr, den Schellack durch Ueberhitzung zu verderben, sicher umgangen. Auflösen des Schellacks in Weingeist, Durchseihen der Lösung, Abdestilliren der Lösung mittelst Schmelzen und Formen des zurückbleibenden Schellacks mit Hülfe der eben beschriebenen Einrichtung ist viel zu kostspielig.

Die hauptsächlichste Verwendung des Schellacks zu Firnissen und Tischlerpolituren ist in dem Art. Firniss, Bd. III, S. 133, erwähnt. Um dem Schellack seine allzugrosse Sprödigkeit zu benehmen, zugleich das Springen und Reissen desselben zu verhindern, ist es weit besser, statt Terpentin eine Lösung von Elemiharz in Terpentinöl der Lösung in starkem Spiritus zuzusetzen. Man übergiesst zu dem Zweck 3 Pfund hellen Schellack mit 10 Pfund Spiritus von 90° Tr. (0,8338 specif. Gew.) und rührt, ohne zu erwärmen, namentlich anfangs recht fleissig, später von Zeit zu Zeit um bis eine vollständige Vertheilung des Schellacks stattgefunden hat. Eine Auflösung kann man dies Gemisch nicht nennen, weil die wachsartige Substanz nur in aufgequollenem flockigen Zustande darin schwimmt. Der Firniss trocknet aber glänzender, wenn man alles Erwärmen unterlässt. Zu dieser alkoholischen Schellacklösung setzt man eine Auflösung von $^1/_2$ Pfund Elemiharz in $^1/_2$ Pfund Terpentinöl, welche man durch Erwärmung im Wasserbade befördert. Das Elemi hat den Vorzug vor Terpentin, weil es, auch lange der Luft ausgesetzt, nie spröde wird, während das Terpentin zuletzt nur sehr sprödes Colophon hinterlässt, welches die Sprödigkeit eines alten Schellackfirnissüberzuges nur erhöht. Solcher Firniss, wenn er auf mit Leinöl getränkte Fussböden aufgetragen wird oder wenn man die Fussböden erst mit einer leichten Oelfarbe deckt, dann mit Essigfarben holzähnlich masert und nun mit dem Schellackfirniss dick überzieht, indem man fünf bis sechs recht dünne Anstriche aufträgt, widersteht sehr gut dem Betreten. Alle vorkommenden Verletzungen sind leicht durch frisches Bestreichen mit dem Firniss zu repariren, der in einer Stunde völlig austrocknet. Will man dem Fussboden den Glanz erhalten, so muss er in der Regel nur mit einem wollenen Tuche abgewischt werden. Hat sich Schmutz angesammelt, so wird er gewaschen und mit trockenen Tüchern völlig trocken gerieben. Bei stark bewohnten Zimmern giebt man alle sechs Wochen einen frischen Anstrich mit dem Schellackfirniss, was schneller geschehen ist als das Waschen, und etwa auf 10 Quadratfuss 1 Loth des Firniss in Anspruch nimmt. Bei sorgfältiger Ueberwachung stehen solche Fussböden an Schönheit den parquettirten nicht nach und verlangen weniger Arbeit.

Wenn Schellack zum Firnissen weissen Holzes benutzt werden soll, muss er entfärbt werden. Elsner[1]) hat zu dem Zweck vorgeschlagen, den Schellack in starkem Spiritus zu lösen und gekörnte Thierkohle vierzehn Tage damit zu digeriren, dann zu filtriren. Dabei wird die Natur des Harzes nicht verändert und der Schellack bleibt zu Firnissen, wo man ihn doch lösen muss, am besten geeignet. Nur sollte man die Lösung kalt durch recht loses weisses Papier filtriren, nicht erhitzen,

---

[1]) Ding. polyt. Journ. Bd. CXIII, S. 445 u. Bd. XCVII, S. 440.

auch nicht in einem mit heissem Wasser umgebenen Trichter filtriren, weil man sonst nie eine klare Lösung erhält, indem sich beim Erkalten das heissgelöste Wachs wieder ausscheidet.

Das Bleichen des Schellacks mit Chlor bietet besondere Schwierigkeiten, indem theils durch Chlor sehr leicht die Natur des Harzes ganz verändert wird, und es keine festen, glänzenden, sondern nur mehr matte, spröde Firnissüberzüge liefert, theils leicht durch zurückbleibende Salze eine fast vollständige Unlöslichkeit herbeigeführt wird.

Wittstein[1]) giebt folgende Vorschrift zum Bleichen des Schellacks, die gute Resultate liefert. Man vertheilt 1 Pfund starken Chlorkalk in 4 Pfund Wasser und fügt dieser Flüssigkeit so lange eine Lösung von 1 Pfund Pottasche in 3 Thln. Wasser hinzu, als noch ein Niederschlag entsteht (man wird etwa 1 Pfund der Lösung bedürfen), lässt absetzen und filtrirt die gewonnene Javelle'sche Lauge. Diese vermischt man nach und nach mit der Lösung von 1 Pfund blondem Schellack in 4 Pfund Spiritus von 90° Tr. und schüttelt gut um. Statt die Ausscheidung des Schellacks nach etwa einer halben Stunde durch Zusatz concentrirter Salzsäure im Ueberschuss zu bewerkstelligen, ist es vorzuziehen, einen Ueberschuss an Salzsäure mit wenigstens 8 Pfund kaltem Wasser zu verdünnen und unter starkem Umrühren die den Schellack enthaltende Flüssigkeit zuzusetzen, die Abscheidung des Schellacks findet sofort statt, man giesst das Wasser ab, wäscht zweimal mit kaltem Wasser und bringt nun das Harz in kochendes Wasser, worin man es gut ausknetet, das Wasser einige Mal erneuert und dann das Harz so lange rollt, auszieht, zusammendreht, wieder auszieht u. s. w., als es seine Weichheit gestattet. Der gebleichte Schellack nimmt dadurch einen seidenartigen, sehr schönen Glanz an, erscheint sehr weiss, und ist leicht löslich in Spiritus.

Die Hutmacher bedienen sich bisweilen der alkoholischen Schellacklösung zum Steifen der Hüte, häufig jedoch auch der Lösung in Borax oder Potaschenlauge. Die so erhaltene dickliche Flüssigkeit wird auf die Innenseite der Hüte aufgetragen und, nachdem dieselbe angetrocknet, durch Eintauchen der Hüte in sehr verdünnten Essig der Schellack unlöslich gemacht.

Der Schellack ist mit Kautschuck und anderen Substanzen gemengt zu dem sogenannten Marineleim verwendet (s. Art. Kitte, Bd. IV, S. 363). Holz lässt sich durch den darauf gebrachten geschmolzenen Schellack nicht dauerhaft verbinden. Legt man aber zwischen zwei mit dickem Schellackfirniss bestrichene Holzstücke ein damit getränktes Stückchen Mousselin, so haften dieselben sehr fest[2]).

Ehe man die Guttapercha als isolirende Substanz bei elektrischen Apparaten benutzte, war man fast allein auf die Anwendung von Schellack beschränkt. Riess[3]) bemerkt, dass man Schellackstäbchen, welche nicht mehr gut isoliren, leicht verbessern kann, wenn man sie mit Alkohol von 0,81 specif. Gewicht überwischt, abtrocknet, durch die Spiritusflamme zieht und unter einer Glasglocke dem Trocknen überlässt.

Eine sehr ausgedehnte Anwendung findet der Schellack in der

---

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXXIII, S. 467. — [2]) Dingl. polyt. Journ. Bd. XCI, S. 86. — [3]) Pogg. Annal. d. Phys. Bd. LXXI, S. 372; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1847, S. 266.

Bereitung von Siegellack. Es ist bis jetzt nicht gelungen, ihn einigermaassen genügend durch eine andere Substanz zu diesem Zweck zu ersetzen, indem er allein die Eigenschaft besitzt, sich leicht anzünden zu lassen, dabei genügend zu erweichen, ohne so flüssig zu werden, dass er zu leicht abtropft, und beim Brennen verhältnissmässig wenig Kohle auszuscheiden. So einfach auf den ersten Anblick die Siegellackfabrikation erscheinen mag, so nothwendig ist es doch auf einen Umstand dabei vor allem zu achten, dass man nämlich keinen Theil des Schellacks mehr als gerade erforderlich erhitze; ist dies verfehlt, so tropft das aus bestem Schellack gefertigte Siegellack leicht und besitzt wenig Werth. Da aber nicht selten im Handel Schellack vorkommt, der bei seiner Bereitung überhitzt wurde und selbst bei den blonden Sorten dies bis zu einem bestimmten Grade stattgefunden haben kann, so muss man stets das zu verarbeitende Harz auf diese Eigenschaft durch einen Versuch im Kleinen prüfen. Der zweite wesentliche Bestandtheil des Siegellacks ist Terpentin. Es ist erforderlich, um die Flüssigkeit der Masse zu vermehren, die Sprödigkeit zu vermindern und sie brennbarer zu machen. Im Allgemeinen kann man ein viertel bis halb so viel Terpentin als Schellack, dem Gewicht nach, anwenden (s. S. 298). Bei der Verschiedenheit des Terpentins aber in Bezug auf das Verhältniss an Terpentinöl und Harz sind wechselnde Mengen bis zu gleichen Theilen Terpentin und Schellack erforderlich. Manche Fabrikanten haben überdies den Gebrauch, stets eine geringe Menge Terpentinöl zuzusetzen, etwa $^1/_{16}$ des Gewichts des Siegellacks, sie verwenden dann weniger Terpentin; zuviel Terpentinöl macht das Siegellack zu weich, sehr brennbar aber auch stark russend.

Als wichtigstes Farbmaterial ist der Zinnober zu nennen; als Verdünnungsmittel der Farbstoffe Magnesia bei weitem am besten geeignet; gebrannter und gemahlener Gyps, geschlämmte Kreide finden nicht selten Anwendung, sind aber viel weniger passend für gute Sorten. Sehr oft wird das Siegellack parfümirt und es dient hierzu besonders peruanischer und Tolubalsam, Storax, Benzoë, Moschus, Nelken-, Lavendel- u. dergl. Oele.

Was nun die Mischung selbst betrifft, so pflegt man gewöhnlich in irdenen Töpfen auf freiem Feuer zuerst den Schellack vorsichtig zu schmelzen, dann den Terpentin zuzusetzen und zuletzt die feingeriebenen Farbstoffe, vorläufig schon gemengt, zuzufügen. Wenn man mit etwas grösseren Mengen arbeitet, hat es grosse Schwierigkeit, den Schellack gleichmässig ohne Ueberhitzung zu schmelzen. Es gelingt dies jedoch leicht, wenn man denselben in einem messingenen Kessel auf ein Wasserbad setzt und den Kessel, mit einem gut schliessenden hölzernen Deckel gegen Abkühlung von oben verwahrt, etwa eine Stunde auf dem kochenden Wasser stehen lässt, bis der Schellack ganz erweicht, wenn auch nicht flüssig geworden ist. Oefteres Arbeiten darin mit einem hölzernen Spatel ist sehr förderlich. Während desselben schlägt man die scharf getrockneten gutgemengten Färbemittel durch ein feines Seidensieb und reibt sie dann am besten mit etwas Terpentinöl an, weil sie sich auf diese Weise am genauesten und gleichmässigsten der Harzmasse incorporiren lassen. Dann nimmt man den messingenen Kessel aus dem Wasserbade, stellt ihn einige Zoll hoch über ein nicht zu lebhaftes Kohlenfeuer. Der bereits weich gewordene Schellack wird bei fleissigem Rühren bald gleichmässig flüssig, nun rührt man den

Terpentin zu, zuletzt die mit Terpentinöl abgeriebenen Farbstoffe, oder wenn kein Terpentinöl in die Masse gebracht werden soll, rührt man das ganz trockene Pulver, welches keine zusammengeballte Klümpchen enthalten darf, allmälig ein. Andere empfehlen, zuerst den Terpentin in den Kessel zu geben, sofort auf freiem Feuer zu erhitzen, den Schellack dann erst zuzusetzen und zuletzt die Farbestoffe zu incorporiren. Dies Verfahren ist schneller und man bedarf des Wasserbades nicht, es ist aber viel unsicherer, man überhitzt leicht und verdampft viel Terpentinöl. Das Rühren muss stetig, aber nicht zu schnell und nicht mit raschem Wechsel der Richtung geschehen, weil sonst zu viel Luft eingerührt wird, die schlecht entweicht. Zuletzt setzt man die etwa zum Parfümiren bestimmten Stoffe zu und giesst dann die Masse sofort in Formen.

Es sind zweierlei Arten von Formen üblich. Die für Stangen von grösseren Dimensionen pflegen durch offene Rinnen gebildet zu werden, die in einer Messingplatte von circa 2 Cm. Dicke, 36 Cm. Länge und 40 bis 45 Cm. Breite eingehobelt werden. Die Rinnen sind am Boden etwa 15^{mm}, an der Oberfläche etwa 17^{mm} breit, 10^{mm} tief, gut polirt, und werden an ihren Enden dadurch abgeschlossen, dass die Messingplatten in einen sie dicht umschliessenden eisernen Rahmen eingesetzt werden.

In die mit einem etwas fettigen Lappen ausgewischten Rinnen, giesst man aus dem mit einem passenden Schnabel versehenen Kessel oder, wenn dieser zu gross ist, aus einer grossen Kelle mit Schnabel die Masse in einem dünnen Strahl ohne abzusetzen. Ueber der ersten Rinne von rechts nach links, über der zweiten von links nach rechts herfahrend und so fort, bis alle 18 Rinnen, welche gewöhnlich eine Platte enthält, gefüllt sind. Die Kelle soll wenigstens so viel Masse fassen, als zum Ausgiessen auf eine Platte erfordert wird. Bei einiger Uebung bringt man es leicht dahin, dass die 18 Rinnen annähernd 3 Pfund Siegellack enthalten. Die Stangen werden, wie wir nachher sehen werden, in zwei Theile getheilt, man erhält daher zwölf Stangen per Pfund, oder wenn sechszehn Stangen per Pfund verlangt werden, so giesst man nur $2^1/_2$ Pfund auf die Form.

Die Stangen müssen nun polirt, gestempelt und halbirt werden. Sobald das Siegellack genügend erkaltet, nimmt man den die seitlichen Rinnenöffnungen verschliessenden Rahmen ab und hebt die Siegellackstangen, welche aus den Rinnen mit konischem Querschnitt leicht loslassen, fasst dann je vier oder sechs so zwischen den Fingern, dass sie fächerförmig auseinander stehen und sich nirgends berühren, und hält sie kurze Zeit in eine Art Muffel, die stark geheizt ist. Dieselbe besteht aus einer 50 Cm. langen, 35 bis 40 Cm. breiten dünnen Gusseisenplatte, über welche der Länge nach ein Gewölbe geschlagen, was an der einen kurzen Seite der Platte ebenfalls geschlossen, an der anderen ganz offen ist; unter der Eisenplatte wird ein lebhaftes Feuer erhalten. Die in diese Muffel gehaltenen Siegellackstangen werden bald weich in der heissen Luft, beginnen sich zu senken, man dreht die Hand rasch und geschickt um, so dass sie gleichmässig weich werden und die scharfen Ränder sich abrunden, legt sie sodann auf eine zur Hand stehende kalte, geschliffene Steinplatte und drückt rasch die gewöhnlich an beiden Enden und in der Mitte jeder Siegellackstange befindlichen Stempel, welche sämmtlich in einem kleinen Rahmen zu-

sammengeschraubt sind, mit einem Drucke auf, stellt dann die Siegellackstange erst auf die eine, dann auf die andere Seite, um die durch das Stempeln verursachten Ausbauchungen verschwinden zu machen, und lässt sie auf der Steintafel abkühlen. Alsdann verfährt man mit der zweiten Hälfte jeder Doppelstange auf gleiche Weise, legt nachher sämmtliche Stangen zwischen ein Paar Leisten und zieht quer über die Mitte, sowohl auf der Ober- als Unterseite, nach einander mit einem scharfen Messer einen Schnitt, der es leicht macht, die Doppelstangen genau an dieser Stelle rechtwinklig zu durchbrechen. Durch kurzes Einhalten in die Muffel werden auch diese Ränder abgeschmolzen, um das Formen zu vollenden.

Feine Siegellacke, sogenanntes Damenwachs, welches meist aus sehr flüssigen Massen gebildet wird, schon damit die sehr zarten Farben nicht durch starkes Erhitzen und Brennen verdorben werden, pflegt man in stehende, aus zwei Hälften gebildete, den zum Giessen des *Lapis infernalis* und *L. causticus* gebräuchlichen ähnliche Formen zu giessen, in welchen die Stempel eingravirt sind. Die Formen sind möglichst fein polirt, und damit die Luft gut entweichen könne, werden auf den Rippen, welche die einzelnen Höhlungen von einander trennen, durch einige Feilstriche kleine Luftcanäle gebildet, die zu fein sind, als dass Siegellack eindringt. Bei feinen, flüssigen Sorten fällt die Stange glänzend aus den polirten geschlossenen Formen, gelingt dies nicht, so muss man durch vorsichtiges Einführen in den Polirofen nachhelfen, wobei aber stets an Schärfe der Kanten und der Desseins verloren geht.

Es folgen jetzt einige Vorschriften für verschiedene Sorten und verschieden gefärbte Lacke.

Zu gutem rothen Lack ist eigentlich nur guter Zinnober als Farbe zu gebrauchen, zweckmässig bleibt es stets, denselben mit etwas Magnesia zu mengen. Feinstes Roth: 14 Loth blonden Schellack, 8 Loth venetianischen Terpentin, 8 Loth Zinnober, $^1/_2$ Loth Magnesia, beide mit Terpentin abgerieben. Am wenigsten verschlechtert wird das Lack, wenn man nur die Menge des Zinnobers vermindert. Bei Anwendung von 4 Loth Zinnober ist das Lack noch schön. Bedeutend verschlechtert wird es, wenn man etwa 4 Loth Colophon und 10 Loth Schellack anwendet. Mennige ist sehr schädlich für schönen Lack, da Blei die Hitze beim Brennen schlecht verträgt, dennoch ist die Mennige der Wohlfeilheit halber sehr viel in Gebrauch. Bei ordinären Sorten verwendet man häufig gleiche Theile Schellack und Colophon, und bei sogenanntem Packwachs meist nur Colophon, wenig Terpentin, etwa ein Viertel, und viel Eisenroth, Bolus und dergleichen:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Schellack	8 Loth	10 Loth	12 Loth	12 Loth	12 Loth
Terpentin	10 »	9 »	8 »	7 »	8 »
Harz	7 »	5 »	4 »	2 »	— »
Gyps oder Kreide	6 »	5 »	2 »	1 »	1 »
Zinnober	2 »	4 »	6 »	8 »	8 »

Bei all diesen Vorschriften ist gerechnet, dass die Pulver trocken zugemischt werden.

Zu Packlack verfertigt man folgende Massen: 2 Pfund weisses Colophonium, 1 Pfund weisses Harz, $^1/_2$ Pfund Terpentin, $1^1/_2$ Pfund

Kreide und setzt dazu für Braun 1 Pfund Umbra, oder $1^1/_2$ Pfund Ziegelmehl, oder je nach seiner Dichtigkeit $1^3/_4$ bis 1 Pfund Eisenoxyd, oder 1 Pfund rothen Bolus, giebt auch wohl etwas Zinnober oder auch Mennige hinzu.

Für Blau nimmt man Ultramarin mit viel Kreide abgerieben und möglichst weisse Harze.

Zu Flaschenlack muss jedenfalls etwas Talg zugesetzt werden, Wachs kann man ersparen; z. B. 2 Pfund Harz, $^1/_2$ Pfund Talg, $^1/_4$ Pfund Terpentin. Durch Zusatz von Colophon wird die Masse spröder, von Terpentin zäher, Talg verhindert beim richtigen Zusatz das Kleben an den Händen und befördert das reine Abspringen von den Flaschen, ohne Entstehung von Pulver. Auch Gallipot allein vorsichtig geschmolzen, oder mit wenig Talg versetzt und dem passenden Farbstoff, giebt einen guten Flaschenlack. Schöne rothe Farben verlangen feinen gebrannten Gyps und Zinnober, blaue Farben: Kreide und Ultramarin, grüne: Ultramarin und blasses Chromgelb, besser aber grünen Zinnober, die dunkelsten Sorten mit viel Gyps; zu Gelb nimmt man feuriges Chromgelb mit viel Gyps.

Schwarzes Siegellack: 18 Loth dunkeln Schellack, 9 Loth venetianischen Terpentin, $1^1/_2$ Loth ausgeglühten, mit Terpentinöl abgeriebenen Kienruss und 1 Loth Magnesia, oder 4 Loth feines Frankfurter Schwarz und 1 Loth Magnesia. Bei schwarzem Siegellack kann man Harz für die ordinären Sorten anwenden, z. B. 16 Loth Schellack, 16 Loth Colophon, 8 Loth venetianischen Terpentin, 3 Loth Kienruss oder 6 Loth Frankfurter Schwarz und etwas Kreide.

Braunes Siegellack: 8 Loth Terpentin, 16 Loth Schellack, 3 Loth englische Erde, $^1/_2$ Loth Magnesia mit Terpentinöl abgerieben.

Anderes Braun kann durch Zusatz von Kreide und von Zinnober erhalten werden.

Grünes Siegellack wird am besten mit grünem Zinnober und Magnesia erhalten, der Grünspan und die Kupferfarben eignen sich alle schlecht.

Blaues Siegellack wird aus gebleichtem Schellack mit Ultramarin und sehr viel Magnesia dargestellt.

Gelb mit Königsgelb und Magnesia; das Chromgelb eignet sich schlecht zur Siegellackfabrikation.

Weisses Siegellack erhält man mit gebleichtem Schellack und salpetersaurem Wismuthoxyd, eben so viel von letzterem wie von Terpentin und soviel wie beide dem Gewicht nach an gebleichtem Schellack und etwas Magnesia, die Pulver mit Terpentinöl abgerieben.

Bleiweiss, Zinnoxyd, namentlich ersteres, ist gar nicht zu empfehlen; Lackfarben, wie Wienerlack u. s. w., werden fast gänzlich beim Brennen zerstört. Mastix als Ersatz bei hellen feinen Siegellacken taugt ebenfalls nichts, er schmilzt schlecht und bildet zu viel Kohle, ist überdies jetzt viel zu kostbar.

Goldlack wird durch Zusatz von mit dem Wiegemesser kleingeschnittenem, echtem, gewöhnlich aber unechtem Blattgold, oder auch wohl von Glimmer für geringerere Sorten, zu einer von erdigen Theilen freien Schellack- und Terpentinmasse erzeugt.

Ganz wenig grüner Zinnober mit ein Bischen Magnesia abgerieben und nebst Blattsilber der Harzmasse einverleibt, liefert ein grünes Lack mit Silberflittern.

Zu erwähnen bleibt noch, dass man nicht selten unter den Damenlacken marmorirte findet. Die Farben müssen grell gegen einander abstechen, z. B. weiss, blau und roth. Sie werden auf verschiedene Weise erhalten, entweder indem man Stängelchen der verschieden gefärbten Lacke schraubenförmig zusammendreht, oder indem man aus zwei, drei Kesseln die geschmolzenen Lacke gleichzeitig in dünnen Strahlen unter fortwährendem zickzackförmigen Bewegen der Gefässe in ein anderes Gefäss giesst und die Masse hierin mit einer vielzackigen Gabel einigemal umrührt und dann in die Formen giesst. Dies Verfahren liefert den eigentlichen Marmor. Oder man hat Kellen, die in der Mitte durch eine Scheidewand, welche bis in den Ausgussschnabel reicht, in zwei Theile getheilt sind; die beiden Abtheilungen werden mit verschiedenfarbigen Lacken gefüllt und man giesst aus, indem man mit zitternder Bewegung der Länge der Formrinnen folgt. Bei einiger Uebung gelingt dies auch mit zwei Gefässen, wo dann vier Farben in den Lack gebracht werden können.

Wo die Stempel auf dem Lack vergoldet oder versilbert erscheinen sollen, haucht man die Stempel an, drückt sie auf Blattgold oder Silber, welches leicht daran haftet und setzt sie auf die aus dem Polirofen kommenden Stangen. Die Metalle kleben sich sehr fest in die erweichte Harzmasse. Bei Lack, das in geschlossene Formen gegossen wird, streicht man die gravirten Stellen mit Bronzepulver an, dass man durch Anreiben mit Terpentinöl zu einer mit dem Pinsel gut zu behandelnden Farbe angerieben hat.

Man hat auch Siegellackstangen mit Dochten versehen, damit man diese mit einem Schwefelholz entzünden könne und das Fortbrennen sicher sei. Die Fabrikation ist einfach; man giesst zuerst nur halb soviel Siegellack in die Formrinne, als zur Dicke der Stange erforderlich, legt dann einen dünnen baumwollenen Docht (man hat statt dessen auch einen Kautschukfaden empfohlen) der Länge nach darauf und giesst nun eben soviel Siegellack darauf. Die Dochte selbst hinterlassen aber Rückstand und veranlassen zu starke Erhitzung, wodurch das Siegel missfarbig wird.

Auch hat man kleine Stängelchen Siegellack, die man in eigens construirte Halter fasst, an einem Ende mit Phosphormasse versehen, so dass sie durch Reiben entzündet werden können. Jedes Stängelchen reicht für ein Siegel oder wenn es an beiden Seiten mit Zündmasse versehen ist, zu zwei Siegeln hin [1]). Es mag hier noch Schlarbaum's [2]) Siegellack in erbsengrossen Kugeln Erwähnung geschehen, welches in einem kleinen Löffel geschmolzen wird, um mit einem Petschaft, welches von einem beweglichen Rahmen umgeben ist, der das Siegellack verhindert, unter dem Stempel hervorzuquellen, in scharf begrenzter Form aufgedrückt zu werden.

Auch wird betrügerischer Weise sogenanntes plattirtes Siegellack auf zweierlei Art gefertigt, entweder indem man Stangen sehr ordinären Lackes in eine sehr flüssige Masse von feiner Farbe taucht, oder indem man die Stangen beim Hervorziehen aus dem Polirofen sogleich in Pulver von feinem Lack rollt und dies im Polirofen überschmilzt. *V.*

---

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXIII, S. 194. — [2]) Dingl. polyt. Journ. Bd. LXXXXVII, S. 98.

Scherbenkobalt, Näpfchenkobalt, heisst das reine Arsen wegen der Form des natürlichen Arsens, welches in Stücken von stark muschligem Bruche vorkommt.

Schiefer. Mit dem Namen Schiefer werden im Allgemeinen weder einzelne Minerale noch einzelne Gebirgsarten ausschliesslich bezeichnet, sondern es wird durch irgend welchen Beisatz zu dem Worte Schiefer die Art der Minerale oder Gebirgarten benannt, welche unter gewissen Verhältnissen als schieferige Gesteine vorkommen und sich durch eine vorherrschend schieferige Absonderung auszeichnen. So unterscheidet man Glimmer-, Chlorit-, Talk-, Eisenglimmer-, Quarz-, Amphibol- oder Hornblende-, Kalk-, Graphitschiefer, Alaun-, Thon-, Mergel-, Kleb-, Kohlen-, Brand-, Kupfer- u. s. w. Schiefer, welche Schieferarten bei den betreffenden Mineralen oder Gebirgsarten nachzusehen sind. Im engeren Sinne bezeichnet man trivial bisweilen den Thonschiefer als Schiefer schlichthin, dabei den Tafel-, Griffel- und Würfelschiefer unterscheidend. *K.*

Schiefer, bituminöser. Verschiedenen Formationen angehörende Schiefer finden sich oft mehr oder weniger mit bituminösen Substanzen durchdrungen, die häufig pflanzlichen, zuweilen thierischen Ursprungs sind. An Bitumen reichere Schiefer geben bei der trockenen Destillation Theer, aus welchem durch Rectification Oele von verschiedener Dichtigkeit, zum Theil dünnflüssiger, zum Theil dickflüssiger erhalten werden. Die dünnflüssigeren Oele werden als „Schieferöle“ hauptsächlich als Leuchtmaterial (Photogen-, Hydrocarbür-, Solaröl, etc.) angewendet; das dickflüssigere Oel dient theils als Maschinenschmieröl (*lubricating oil*); aus dem schwerflüssigsten und schwerflüchtigsten Oel setzt sich zum Theil in der Kälte Paraffin ab, was zur Darstellung der Paraffinkerzen dient (s. Beleuchtung Bd. II, Abth. 1. S. 799).

Schiefergrün s. **Berggrün** (2te Aufl. Bd. II, Abth. 1. S. 963).

Schieferkohle s. unter **Braunkohle** und unter **Schwarzkohle**.

Schieferletten, syn. **Schieferthon**.

Schieferschwarz, Zeichenschiefer, schwarze Kreide, ein Kohle enthaltender leicht abfärbender Thonschiefer von bläulichschwarzer bis grauschwarzer Farbe, der sich von besonderer Güte in Spanien, dann auch in Frankreich, der Schweiz, Tyrol u. s. w. findet (s. Bd. IV, S. 619).

Schieferspath, syn. für **schiefrigen Kalkspath**.

Schieferthon, schieferiger Thon, Brandschiefer, Kräuterschiefer, Lettenschiefer, Schieferletten, *Argile feuilleté*, *Slate Clay*, *Shale* nennt man im Gegensatze zum Thonschiefer den schieferigen Thon als Gebirgsart, welcher zum Theil dem Thonschiefer so ähnlich wird, dass man ihn kaum unterscheiden kann. Im Allgemeinen ist er dickschieferig bis erdig, im Bruche erdig, vorherrschend grau, auch schwarz, durch beigemengte kohlige oder kohlig-bituminöse Theile, oder braunroth, durch Eisenocker, matt, zuweilen auf den Absonderungs- und

Bruchflächen etwas glänzend oder schimmernd in Folge der beigemengten Glimmerblättchen, im Striche wenig glänzend, undurchsichtig, weich, milde, mager oder wenig fettig anzufühlen, beim Anhauchen thonig riechend, mehr oder weniger stark an der Zunge hängend. Er erweicht meist im Wasser, schwillt an und zerfällt, und lässt beim Schlämmen die vorherrschende Thonmasse, Glimmerblättchen, die meist schon als Beimengung sichtbar sind, und feinen Quarzsand erkennen, dessen Theilchen selbst so fein sein können, dass sie mechanisch nicht zu sondern sind. Gewöhnlich ist er feuerbeständig und braust oft mit Säuren in Folge beigemengter Carbonate. Die am Fundorte feuchten Schieferthone sind zum Theil schmierig (Letten, Schieferletten, Lettenschiefer genannt); Schieferthone pflegen auch reich an Pflanzenabdrücken zu sein, daher der Name Kräuterschiefer, andere sehr reich an Bitumen, daher Brandschiefer genannt. Da die Schieferthone als schieferige Thone vorherrschend Thon im Gemenge mit Glimmer, Quarz, Eisenoxyd, Carbonaten, Silicaten, kohligen und kohlig-bituminösen Theilen darstellen, so haben die mannigfachen chemischen Untersuchungen als Hauptbestandtheile Kieselsäure (meist über die Hälfte), Thonerde, Eisenoxyd, Wasser, Kohle und wechselnde Basen, wie Kalk, Natron, Kali, ergeben, doch ist die Zusammensetzung im Allgemeinen sehr schwankend. *K.*

Schieferweiss, syn. mit Bleiweiss; besonders werden als Schieferweiss, *blanc en écailles*, *blanc d'argent*, die Stücke bezeichnet, in welchen das Blei vollständig in Bleiweiss umgewandelt ist (s. Bleiweiss).

Schierling, Erdschierling, *Conium maculatum* L., Familie der *Umbelliferen*. Das Kraut dieser Pflanze enthält, nach Schrader, Extractivstoff, Gummi, Harz, Eiweiss, Chlorophyll, die phosphorsauren Salze von Kali, Kalk, Magnesia, Eisen und Mangan, salpetersaures Kali, schwefelsaures und äpfelsaures Kali, äpfelsauren Kalk, Chlorkalium, dann die organischen Basen Coniin von Gisecke, und Conhydrin von Wertheim entdeckt.

Nach Wrightson lieferten die bei 100° C. getrockneten Blätter des Schierlings 6,86 Proc. Stickstoff. 100 Thle. getrocknete Blätter gaben ferner 12,80 Thle. Asche, die in 100 neben 4,9 Kohle und Sand enthielt:

Schwefelsäure 2,8; Phosphorsäure 9,1; Kohlensäure 13,8; Kieselsäure 2,1; Chlor 8,1; Kali 17,5; Natron 14,9; Kalk 20,0; Magnesia 6,8; Eisenoxyd 1,2; Kohle und Sand. *Wp.*

Schierlingsäure oder Coniinsäure, eine angeblich im Schierlingskraut vorkommende organische Säure, deren Existenz zweifelhaft ist.

Schierlingsstoff, unpassender Name für Coniin.

Schiessbaumwolle, Schiessfaser, Schiesspapier } s. Pyroxylin (Bd. VI, S. 723).

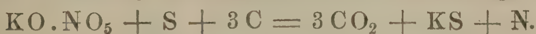
Schiesspulver. Die Erfindung des Schiesspulvers, welche früher fast allgemein dem Benedictinermönche Berthold Schwarz (um 1334 zu Freiburg im Breisgau) zugeschrieben wurde, datirt nach neueren Forschungen aus viel älterer Zeit. Hiernach scheint das Schiesspulver schon seit dem Alterthume den Chinesen als Sprengmaterial bekannt gewesen zu sein. Mit Bestimmtheit weiss man, dass dasselbe schon im achten Jahrhundert unserer Zeitrechnung angewendet wurde, indem in den Schriften von Marcus Graecus, so wie von Albertus Magnus und dessen Zeitgenossen Roger Baco eine vollständige Vorschrift für dessen Bereitung zu finden ist. Wahrscheinlich hat die Entdeckung des Schiesspulvers ihren Weg von China über Indien nach dem Oriente genommen, von wo seine Zusammensetzung uns bekannt geworden. Jedenfalls stammt aus dieser späteren Zeit dessen Gebrauch zum Werfen von Geschossen, wie zum Schiessen überhaupt.

Die Wirkung des Schiesspulvers, dieses bekannten Gemenges von Salpeter, Kohle und Schwefel, gründet sich auf dessen Eigenschaft, beim Entzünden rasch zu verbrennen und dabei bei sehr hoher Temperatur ein mehr als tausendfaches Gasvolumen zu entwickeln; die chemische Natur und Menge der hierbei entwickelten Gase hängt von dem Verhältnisse ab, in welchem die drei das Pulver zusammensetzenden Bestandtheile zu einander vorhanden sind. Die Erfahrung mehrerer Jahrhunderte hat auch hierbei, wie so oft, bereits das richtigste Mengenverhältniss festgestellt und der Theorie nur übrig gelassen, zu zeigen, dass auch die wissenschaftliche Chemie durch die erst in neuerer Zeit angestellten Untersuchungen, über die bei der Verbrennung des Pulvers entstehenden Zersetzungsproducte, die von der Praxis aufgefundenen Mischungsverhältnisse als die der Aufgabe des Schiesspulvers am entsprechendsten erkannt hat. Die Chemie kennt viele Stoffe von stärker explodirender Wirkung als das Schiesspulver, z. B. das Knallsilber, Knallquecksilber, den Chlorstickstoff u. s. w., von denen jedoch keines die bei seiner Zersetzung auftretenden Vorgänge zeigt, wie es gerade die praktische Anwendung eines solchen explosibeln Präparats nothwendig erheischt. Die einen sind entweder zu leicht entzündlich und dadurch zu gefährlich zu handhaben, oder sie sind zu theuer, oder explodiren zu plötzlich und bieten dadurch nicht die allmälige Entwickelung der Kraft, oder erzeugen bei der Zersetzung die Gewehre und Geschütze zu stark angreifende Producte.

Der durch das Schiesspulver erreichbare Effect ist durch folgende drei Momente bedingt:

1. von der Zeitdauer des Abbrennens des Pulvers,
2. von der Menge der entbundenen Gase,
3. von der Temperatur derselben.

Nach der früheren Ansicht über den chemischen Vorgang beim Abbrennen des Pulvers tritt der Sauerstoff des Salpeters mit der Kohle zusammen zu Kohlensäure (Kohlenoxyd), das Kalium verbindet sich mit dem Schwefel zu Schwefelkalium und der Stickstoff wird frei, so dass folgende Gleichung der Ausdruck dieser Zersetzung wäre:



$$KO.NO_5 + S + 3\,C = 3\,CO_2 + KS + N.$$

Um möglichst die Zersetzung in dem durch die Gleichung aus-

gedrückten Verhältniss zu bedingen, muss der Pulversatz folgenden Aequivalentverhältnissen entsprechen:

1 Aeq.	Salpeter	101,0 —	74,9
1 „	Schwefel	16,0 —	11,8
3 „	Kohle	18,0 —	13,3
		135,0	100,0

Diese würden nach obiger Voraussetzung geben:

3 Aeq.	Kohlensäure	66,0 —	48,9
1 „	Schwefelkalium	55,0 —	40,7
1 „	Stickstoff	14,0 —	10,3
		135,0	100,0

mithin aus einem Maass Schiesspulver [1]):

Stickstoff	94 Gew.-Thle.	=	74,6 Maass Gas.
Kohlensäure	439 „	=	221,3 „ „
		Zusammen	296 Maass Gas.

Soll dagegen statt Kohlensäure Kohlenoxyd entwickelt werden, so muss nach der Gleichung:



$$KO.NO_5 + S + 6C = N + KS + 6CO,$$

ein Satz bestehen aus:

1 Aeq.	Salpeter	101,0 —	65,4
1 „	Schwefel	16,0 —	10,4
6 „	Kohle	36,0 —	24,2
		153,0	100,0

Diese geben:

6 Aeq.	Kohlenoxyd	84,0 —	54,9
1 „	Schwefelkalium	55,0 —	36,0
1 „	Stickstoff	14,0 —	9,1
		153,0	100,0

mithin aus 1 Maass Schiesspulver:

Kohlenoxyd	439 Gew.-Thle.	=	391 Maass Gas.
Stickstoff	83 „	=	66 „ „
		Zusammen	457 Maass Gas.

Hiernach liefert der erste Satz ungefähr nur zwei Drittel so viel Gas als der letztere, dagegen entwickelt dieser bei der Verbrennung ungleich weniger Wärme, wodurch folglich eine bei weitem geringere Ausdehnung der Gase stattfindet, welchen Nachtheil die reichlichere Entwickelung von Gas noch lange nicht ausgleicht. Da ferner noch hinzukommt, dass der zweite Satz ungleich langsamer abbrennt, so dass bei einem Geschütze das Projectil schon mit verhältnissmässig schwacher Kraft den Lauf verlassen haben kann, ehe die Ladung vollständig verbrannt ist, so liegt hierin gewiss der Grund, dass sich die Erfahrung auch für den ersten Satz entschieden hat, wie solches schon aus der folgenden Zusammensetzung einiger Pulversorten hervorgeht.

[1]) Mit Gay-Lussac angenommen, dass ein Maass Schiesspulver 0,9mal soviel wiegt, als ein gleiches Maass Wasser.

	Kanonenpulver.				Jagdpulver.	
	I. badisches	II. preussisches	III. württembergisches	IV. französisches	I.	II.
Salpeter	72,94	73,58	74,70	73,74	76,95	79,36
Schwefel	12,01	12,45	12,45	13,60	11,52	10,63
Wasser	2,16	1,89	0,60	2,88	3,60	0,90
Kohlenstoff . . .	10,65	10,12	9,05	10,29	9,58	8,76
Wasserstoff . . .	0,5	0,63	0,41	0,58	0,48	0,60
Sauerstoff	1,75	1,33	—	—	—	—

Mit diesem Verhältnisse stimmen so ziemlich alle besseren Pulversätze überein, mit Ausnahme von solchem Pulver, das zum Sprengen dient, bei dem ein Ueberschuss von Schwefel durch Einwirkung auf die Metallwände nicht berücksichtigt zu werden braucht, wohl aber seine Wohlfeilheit.

Das französische Sprengpulver scheint so gemischt zu sein, dass sein Kohlenstoff der Theorie nach theils Kohlensäure, theils Kohlenoxyd bildet und ausserdem Doppelt-Schwefelkalium entstehen würde:



$$KO.NO_5 + 2S + 4C = N + KS_2 + 2CO_2 + 2CO;$$

wonach sich die Mischung ergiebt:

1 Aeq. Salpeter	. . . .	101,0 —	64,3
2 „ Schwefel	. . . .	32,0 —	20,4
4 „ Kohle	. . . .	24,0 —	84,7
		157,0	100,0

hier würde die Zersetzung liefern:

1 Aeq. Schwefelkalium	. . . .	55,0
1 „ Stickstoff	. . . .	14,0
2 „ Kohlenoxyd	. . . .	28,0
2 „ Kohlensäure	. . . .	44,0
		141,0.

Diese aus der Theorie abgeleiteten Voraussetzungen werden aber durch die directe Untersuchung über die bei der Explosion auftretenden Gase nicht bestätigt; so fanden schon Chevreul und Gay-Lussac das durch Verbrennen des Pulvers in einem Kupferrohr enthaltene Gasgemenge in 100 Thln. zusammengesetzt aus:

Kohlensäure	45,4	53
Stickstoff	37,5	42
Kohlenoxyd	—	5
Stickoxyd	8,1	—
Kohlenwasserstoff . .	0,6	—
Ein eigenthümliches Gas, aus Kohle, Wasserstoff u. Sauerstoff bestehend . .	8,3	—

Es geht hieraus hervor, dass ein Theil der zuerst gebildeten Kohlensäure wieder zu Kohlenoxydgas reducirt wurde, und dass nicht aller Stickstoff in Freiheit gelangt, sondern mit Sauerstoff darin verbunden auftritt. Ausserdem fanden dieselben in dem festen Rückstande

immer noch schwefelsaures und kohlensaures Kali, und neben Einfach-Schwefelkalium, sowie dessen höhere Sulfurete.

Ausser diesen beiden Naturforschern haben in neuerer Zeit A. Vogel jun.[1]), besonders aber Bunsen und Schischkoff[2]), wichtige Beiträge zur Theorie des Schiesspulvers geliefert. Das von Letzteren zur Untersuchung benutzte Jagd- und Scheibenpulver hatte die Zusammensetzung:

Salpeter		78,99
Schwefel		9,84
Kohle	Kohlenstoff	7,69
	Wasserstoff	0,41
	Sauerstoff	3,07
	Asche	Spur

Der Rückstand nach der Detonation wurde von ihnen befunden als:

schwefelsaures Kali	56,62
kohlensaures Kali	27,02
unterschwefligsaures Kali	7,57
Schwefelkalium	1,06
Kalihydrat	1,26
Schwefelcyankalium	0,86
Salpeter	5,19
Kohle	0,97
kohlensaures Ammoniak, Schwefel	Spur
	100,55.

Es hat sich demnach ergeben, dass der Pulverrückstand vorzugsweise aus schwefelsaurem und kohlensaurem Kali, und nicht, wie bisher angenommen, aus Schwefelkalium besteht.

Für den Pulverdampf ermittelten sie folgende Zusammensetzung:

schwefelsaures Kali	65,29
kohlensaures Kali	23,48
unterschwefligsaures Kali	4,90
Schwefelkalium	—
Kalihydrat	1,33
Schwefelcyankalium	0,55
Salpeter	3,48
Kohle	1,86
Ammoniaksesquicarbonat	0,11
Schwefel	—
	100,00.

Der Pulverrauch besitzt also ziemlich genau die Zusammensetzung des festen Rückstandes.

Die gasförmigen Verbrennungsproducte ergeben in 100 Raumtheilen:

---

[1]) Gelehrte Anzeigen d. k. Bayr. Akademie d. Wissenschaften 1855, Nro. 9 u. 10; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXVI, S. 156.

[2]) Pogg. Annal. Bd. CII, S. 321; Chem. Centralbl. 1858, S. 307; Polyt. Centralbl. 1858, S. 263; Jahresber. von Kopp u. Will 1857, S. 626.

Kohlensäure	52,67
Stickstoff	41,12
Kohlenoxyd	3,88
Wasserstoff	1,21
Schwefelwasserstoff	0,60
Sauerstoff	0,52
Stickoxydul	—

Die festen Verbrennungsproducte (Rauch und Rückstand) bestehen demnach aus:

schwefelsaurem Kali	62,10
kohlensaurem Kali	18,58
unterschwefligsaurem Kali	4,80
Schwefelkalium	3,13
Schwefelcyankalium	0,45
salpetersaurem Kali	5,57
Kohle	1,07
Schwefel	0,20
Ammoniaksesquicarbonat	4,20
	100,00.

Später hat Linck[1]) nach der Methode von Bunsen und Schischkoff das Württembergische Kriegspulver (Zusammensetzung s. oben S. 305) einer gleichen Untersuchung unterworfen.

Nach diesen beiden Untersuchungen wird die vollständige Zersetzung dieser Pulversorten durch folgendes Schema veranschaulicht:

1 Grm. Pulver besteht aus:

		Bunsen u. Schischkoff		Linck
Salpeter		0,789	—	0,747
Schwefel		0,098	—	0,124
Kohle	C	0,076	—	0,090
	H	0,004	—	0,004
	O	0,030	—	0,028
Wasser		—		0,006

giebt verbrannt

			Bunsen u. Schischkoff		Linck
			Grm.		
Rückstand 0,680	$KO.SO_3$		0,422	—	0,289
	$KO.CO_2$		0,126	—	0,154
	$KO.S_2O_2$		0,032	—	0,037
	KS		0,021	—	0,096
	KC_2NS_2		0,003	—	0,012
	$KO.NO_5$		0,037	—	0,012
	C		0,007	—	0,018
	S		0,001	—	0,003
	$2NH_4O.3CO_2$		0,028	—	0,020
		Grm.	CC.		CC.
Gase 0,314	N	0,099 =	79,40	—	75,72
	CO_2	0,201 =	101,71	—	113,86
	CO	0,009 =	7,49	—	9,45
	H	0,0002 =	2,34	—	3,56
	HS	0,0018 =	1,16	—	15,67
	O	0,0014 =	1,00	—	0,09
		0,3124Gm	193,10CC.		218,35CC

Ungeachtet unsere Kenntniss über die Zersetzungsproducte des Pulvers durch diese ausgezeichneten gasometrischen Untersuchungen sehr vervollständigt ist, so bleibt die Berechnung der wichtigsten Eigenschaft des Pulvers, die Kraft oder Wirkungsfähigkeit desselben, immerhin eine

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIX, S. 53.

grosse Schwierigkeit, indem es bis jetzt der Wissenschaft nicht gelungen ist, alle hierbei thätigen Momente mit bestimmten Zahlenwerthen in Rechnung bringen zu können.

Die Kraft oder Wirkungsfähigkeit des Pulvers, d. i. der Druck, mit welchem die durch die Verbrennung aus dem Pulver entwickelten Gase auf die Umgebung wirken, hängt, wie wir früher angegeben haben, ausser von der Quantität der entwickelten Gase ganz besonders noch von der Temperatur ab, bei welcher die Zersetzung vor sich geht. In Beziehung dieses ersten Momentes können wir zwar mit Genauigkeit ermitteln, wie viele Volume Kohlenoxyd oder Kohlensäure und Stickstoff eine gewisse Pulversorte liefert, während der Einfluss, den die stets im Pulver enthaltene Feuchtigkeit in dieser Hinsicht ausüben muss, sich nur mit Unsicherheit schätzen lässt. Ebenso verhält es sich mit den mannigfachen Verbindungen des Pulverrückstandes, die bei der sehr hohen Temperatur des verbrennenden Pulvers zum Theil in Dampfform vorhanden sind, und so das Volumen der Zersetzungsproducte ebenfalls vermehren. Ihre Spannung kann jedoch, nach Bunsen, nur einen sehr geringen Bruchtheil der ganzen Wirkungsfähigkeit des Pulverdampfes betragen. Ganz besonders trägt für die Wirkung des Pulvers die Menge der zwischen dem Pulver eingeschlossenen Luft bei, indem diese nicht allein an der Verbrennung Theil nimmt, sondern sich auch durch die Erhitzung um je 270° C. auf das Doppelte ausdehnt. Die Quantität dieser eingeschlossenen Luft wird aber sowohl von der Natur des Pulvers als auch besonders durch die Art der Ladung bedingt, weshalb auch die Bestimmung der Menge eine stets unsichere ist.

Stellen sich betreffs dieses ersten Moments der Rechnung viele Schwierigkeiten entgegen, so sind dieselben in Hinsicht des zweiten, der Wärmeentwickelung bei der Verbrennung, bedeutend grösser, und selbst directe Versuche führen hier wenig zum Ziel. Es ist namentlich die Wärmeableitung, welche die Gase durch Strahlung so wie durch die in der Regel die Wärme gut leitenden Wandungen der Geschütze erfahren, ferner der erkältende Einfluss, der in der Ausdehnung der Gase selbst bedingt ist. Die Temperatur wird also unter sonst gleichen Umständen um so höher sein, je weniger Wärmeableitung im Verhältniss die Gase erfahren und je gespannter dieselben während des Abbrennens sämmtlichen Pulvers in der Pulverkammer vor ihrem Austritt in die freie Atmosphäre verbleiben.

So wird sich bei Geschützen z. B. der erste Punkt um so günstiger gestalten, je grösser und namentlich je weiter die Seele des Geschützes ist, und je gleichzeitiger die ganze Ladung zur Entzündung gelangt, während dem zweiten Punkte besonders durch lange Geschütze, schwere und fest einsitzende Projectile Rechnung getragen wird.

Endlich ist noch ein drittes Moment zu erwähnen, welches nicht weniger auf das Resultat unserer theoretischen Kraftberechnung resultirt und betreffs welcher uns die Wissenschaft noch ganz im Stiche lässt, nämlich: ob bei der hohen Temperatur der Verbrennungsproducte und bei der enormen Spannung derselben ihr Expansionsverhältniss noch dem Mariotte'schen Gesetze folgt?

Es kann nach dem Angeführten nicht befremden, dass man bei den in dieser Richtung angestellten Versuchen zu sehr abweichenden Resultaten gelangt ist; so erhielten z. B. beim Verbrennen von 1 Raumtheil Pulver

Robin	Saluces	Hawsbec	Gay-Lussac	Brianchon
244	264	232	450	400

Volume Gas. Der Wasserdampf sowie Schwefelkalium u. s. w. sind, weil die Gase kalt gemessen wurden, hier nicht mitgerechnet.

Sind diese Differenzen auch der damaligen Unvollkommenheit der Gasanalyse zuzuschreiben, so sind sie doch zu bedeutend, um für die Rechnung einen, wenn auch nur ungefähren Anhalt gewähren zu können.

Bunsen und Schischkoff weisen nach, dass 1 Grm. des besten, nach den oben besprochenen Verhältnissen gemischten Pulvers nie mehr als 331 C. C. Gase von 0^0 und 0,76 Druck der Theorie nach entbinden kann, und dass es einerlei ist, ob hierbei die Kohle zu Kohlenoxyd statt zu Kohlensäure verbrennt, und statt des Stickstoffs Stickoxyd gebildet wird. Durch Anwendung eines sehr sinnreichen Apparates und der von Bunsen so sehr vervollkommneten gasometrischen Methode erhielten die Genannten (vergl. Seite 307) durch die Explosion des Pulvers von 1 Grm. nur 193 C. C. Gas, also über ein Drittel weniger, als der bisherigen Theorie nach erhalten werden müsste.

Was die Verbrennungstemperatur betrifft, so weichen die älteren und neueren hierbei erhaltenen Resultate noch bei weitem mehr von einander ab. Während frühere Versuche dieselbe zwischen 1000 bis 1200^0 C. angeben, fanden Bunsen und Schischkoff die Flammentemperatur beim Abbrennen in freier Luft, also unter dem Drucke von 1 Atmosphäre, 2993^0 C. Der directe Versuch ergab nämlich, dass nach Vornahme der nöthigen Correction 0,7125 Grm. Pulver 404,7 Grm. Wasser um 1^0,14 C. durch das Abbrennen erwärmten. Hieraus geht hervor, dass 1 Gewichtstheil Pulver ein gleiches Gewichtstheil Wasser auf 643^0,9 C. erwärmen kann. Zieht man den Einfluss ab, welchen die bei der Verbrennung mit eingeschlossen gewesene Luft durch weitere Oxydation der vorhandenen brennbaren Gase ausüben musste, so corrigirt sich diese Zahl auf 619^0,50 C. Durch die Division dieser Zahl mit der Summe der specifischen Wärme der Verbrennungsproducte des Pulvers, welche dieselben zu 0,207 berechnen, geht die oben erwähnte Flammentemperatur (2993^0 C.) hervor. Verbrennt das Pulver in einem geschlossenen Raume, in welchem die Gase sich nicht sofort ausdehnen können, wie z. B. in der Pulverkammer eines schweren Geschützes, so wird die Temperatur der Flamme eine noch viel höhere. Man erhält diese Temperatur, wenn man die Verbrennungswärme durch die specifische Wärme bei constantem Volumen dividirt. Diese letztere ist in dem von Bunsen und Schischkoff untersuchten Fall 0,18547, man erhält mithin die Temperatur $\frac{619,5}{0,18547} = 3340^0$ C.. Diese sowie die oben berechnete Flammentemperatur sind als theoretische Maxima anzusehen, indem erstere Temperatur unter allen Umständen durch Strahlung und Wärmeableitung, im letzteren Falle durch die rasch folgende Ausdehnung der Gase reducirt wird.

Bei der Berechnung der Wirkungsfähigkeit stellen sich ausser den Unsicherheiten in theoretischer Hinsicht noch praktische Schwierigkeiten entgegen, wozu unter anderen gehört die Bestimmung des wirklich in dem Lauf des Geschützes zur Verbrennung gelangten Pulvers, indem fast stets mit dem Projectil ein Theil Pulver unverbrannt aus dem Laufe geschleudert, oder an den Wänden verschmiert wird u. s. w. Ungeachtet dieser Unsicherheiten hat man doch verschiedene Rechnungen hierüber angestellt, die, wenn sie auch keine genaue Ergebnisse

liefern, doch die Ursache der Wirkung des Schiesspulvers sehr zum Verständniss bringen.

Legen wir die in fast allen Artillerieschriften[1]) angeführten Zahlen zu Grunde, so erzeugt das Militairpulver nach der Theorie 296, das Sprengpulver 356 Maass an permamenten Gasen. Entsteht nun bei der Verbrennung eine Temperatur von 1200° C. und geht die Ausdehnung der Gase nach dem Mariotte'schen Gesetze vor sich, so wird das Militairpulver bei 1200° C.

$$296\ (1 + 0{,}00365 \times 1200) = 1592,$$

das Sprengpulver:

$356\ (1 + 0{,}00365 \times 1200) = 2075$ Maasse Gas geben; diese werden, im ersten Moment auf ein Maass comprimirt, im ersten Falle einen Druck von 1592 und im letzteren von 2075 Atmosphären geben, der jedoch mit weichendem Widerstande rasch abnimmt. Hutton berechnet nach seinen Versuchen über die Geschwindigkeit der aus einer Kanone abgeschossenen Kugel diese Kraft gleich einem Drucke von 1700 bis 2800 Atmosphären. Rumford zersprengte einen mit Pulver gefüllten eisernen Lauf, und schätzt nach diesem Versuche die Kraft auf 55000 Atmosphären, während von Orten sie sogar auf 100000 berechnet. Prechtl's Berechnungen ergaben einen Druck von 14490 Atmosphären, der bei 4 Proc. Feuchtigkeit des Pulvers sich auf 15867 steigern soll; es wird diese Berechnung jedoch auf Annahmen gestützt, die noch einer weiteren Begründung entbehren[2]).

Bunsen und Schischkoff berechnen aus ihren Versuchen als Maximum den Druck, welchen der Pulverdampf im ersten Augenblicke auf die Geschützwandungen ausüben kann, zu 4374 Atmosphären, wovon ungefähr 1000 Atmosphären auf die durch Erhitzung bewirkte Ausdehnung der Zersetzungsproducte kommen. Das Maximum des mechanischen Effects, d. h. die theoretische Arbeit des Pulvers, berechnen dieselben für das von ihnen untersuchte Pulver zu 67419 Meterkilogramm von einem Kilogramm Pulver. War man früher zur Entscheidung dieser wichtigen Frage lediglich auf die Empirie, die praktische Erfahrung, angewiesen, so geben diese neueren Untersuchungen sehr schätzenswerthe Anhaltspunkte ab für eine genaue Berechnung, was ganz besonders bei grossen Sprengarbeiten und namentlich beim Sprengen von Minen von Wichtigkeit ist.

Um für die Pulverfabrikation das beste Gemenge zu ermitteln, hat Proust eine grosse Reihe von Beobachtungen veröffentlicht, aus denen hervorgeht, dass das Gewichtsverhältniss der Kohle, des Schwefels und Salpeters von 6 : 1 : 1, der Theorie entsprechend, das beste und in der Praxis, wie schon oben erwähnt, auch das allgemein angewandte ist, wie dies noch vollständiger als auf Seite 307 durch die Zusammenstellung der bekanntesten Pulversorten hervorgeht (s. f. S.).

Die unter nachfolgenden Sorten vorkommenden Abweichungen von der theoretischen Zusammensetzung liegen in der Absicht der Fabrikation, da selbst die schwarze Kohle der Schiesspulverfabriken höchstens 83 Proc. Kohlenstoff enthält, in der Rothkohle jedoch derselbe bis zu 70 Proc. sinken kann. Würden sich in einem Pulver die Bestandtheile genau in dem von der Theorie verlangten Verhältnisse befinden,

---

[1]) Piobert, Traité d'artillerie 1847. — [2]) Karmarsch u. Heeren, Handbuch d. Gewerbekunde, 2te Aufl., Bd. III, S. 111.

so würde dasselbe aus dem angeführten Grunde einen bedeutenden Mindergehalt von Kohle ergeben. Man vermindert deshalb häufig den Schwefelgehalt und erhöht den der Kohle.

Pulversorte	Kohle	Schwefel	Salpeter	nach
Schwedisches Kriegspulver	9,0	16,0	75,0	Meyer
Württembergisches Flintenpulver . .	10,6	14,8	74,6	„
Gr. Hessisches Kanonenpulver . . .	10,7	15,1	74,2	„
„ „ Flintenpulver	10,7	15,6	73,7	„
Hannoversches Kriegspulver	10,8	18,0	71,2	„
Mailändisches Kriegspulver	11,9	11,9	76,2	„
Pulver von Grenelle	11,9	11,9	76,2	„
Italienisches Kriegspulver	12,0	12,0	76,0	Prechtl
Dartford-Pulver	12,6	7,7	79,7	Meyer
Pulver von Curtis und Harvey . . .	12,7	9,2	78,1	„
Württembergisches Kriegspulver . .	12,3	12,5	74,6	Linck
Oesterreich. Musket- u. Stückpulver .	13,1	11,3	75,6	„
Kurfürstl. Hessisches Kriegspulver .	13,3	13,4	73,3	„
Franz. Jagdpulver von Angoulême u. Le Bouchet	13,5	9,6	76,9	Prechtl
Englisches von Waltham Abbey . .	13,7	10,1	76,2	Ure
Berner	14,0	10,0	76,0	Meyer
Miethen (1648)	15,9	9,0	75,1	„
Französisches rundes Pulver von Essonne	16,0	10,0	74,0	Prechtl
Holländisches Kanonenpulver	16,0	13,9	69,8	Meyer
Russisches Kanonenpulver	17,7	11,7	70,6	„
Italienisches Jagdpulver	18,2	8,6	73,2	Prechtl
Pulver von Champy	18,9	4,8	76,3	Meyer
Chinesisches Pulver	23,1	15,4	61,5	Prechtl

Ausser durch das Mischungsverhältniss wird die Güte eines Pulvers durch die Reinheit und Beschaffenheit der benutzten Materialien bedingt, jedoch nicht minder auch durch die Innigkeit der Mengung.

Der im Handel vorkommende Salpeter besitzt in den allerwenigsten Fällen den zur Fabrikation gehörigen Grad der Reinheit, weshalb alle Etablissements zu diesem Zwecke besondere Raffinerien besitzen. Hierbei wird der Salpeter vor Allem von den Chlormetallen gereinigt, deren Gehalt $^1/_{3000}$ nicht übersteigen darf, da sonst in Folge der Verwandtschaft zum Wasser das Pulver Feuchtigkeit aus der Luft anzieht. Der Salpeter wird durch die Raffination sogleich als Mehl erhalten, wodurch das Pulverisiren desselben erspart ist (vergleiche Salpeter).

Der Schwefel wird gewöhnlich als Stangenschwefel angewendet, da Schwefelblumen stets durch einen geringen Gehalt von anhängender Schwefelsäure verunreinigt sind, die ebenfalls das Pulver zur Aufnahme von Feuchtigkeit aus der Luft geneigt machen würde.

Ist für diese beiden eben erwähnten Bestandtheile besonders ihre chemische Reinheit wichtig, so ist es für den dritten Bestandtheil, die Kohle, neben der Reinheit und Zusammensetzung auch noch besonders ihr Aggregatzustand. Die Kohle wird deshalb von den Fabriken stets selbst bereitet, da ihr Einfluss auf die Beschaffenheit des Pulvers eine ganz besondere Sorgfalt erheischt, die sich nicht allein auf die Art der Verkohlung, sondern auch aus den angeführten Gründen auf das Material, aus welchem dieselbe gewonnen wird, erstrecken muss.

Am häufigsten bedient man sich des Holzes vom Faulbaum (*Rhamnus Frangula*), schon seltener vom Spindelbaum (*Evoxymus europaeus*) oder von Linden, Ellern oder Weiden. In Spanien verkohlt man für die Pulverfabrikation Hanfstengel. Die weichen holzartigen Pflanzentheile sind stets die besten, während eine Kohle aus hartem Holz, wie Buchen oder Eichen nicht wohl anwendbar, Kohle aus schmelzbaren und aus stickstoffhaltigen Materien aber gar nicht zu gebrauchen ist, ebensowenig glänzende dichte Kohle. Daher ist es nöthig, dass das Holz entrindet werde, da Rinde und Borke stets Salze, gummiartige und Extractivstoffe enthalten. Wie gross die Verschiedenheit der Kohle ist je nach dem Materiale, aus welchem sie gewonnen, mögen die Versuche von Proust lehren. Nach demselben verbrennt ein Gemenge von 72 Gran Salpeter mit

12 Gran Kohle von	in Secunden	und hinterlässt Rückstand
Hanfstengel . .	10	12 Gran
Weinreben . .	10	12 „
Fichte	17	30 „
Faulbaum . . .	20	41 „
Steinkohle . . .	50	45 „
Zucker . . .	70	48 „

Je nach der Sorte des Pulvers bedient man sich der „Schwarzkohle“ oder der „Rothkohle“, die beide auf mannigfaltige Weise erhalten werden können.

Die Verkohlung in Meilern ist für Pulverkohle nicht anwendbar, da hierbei Verunreinigungen, wie Sandkörner, Erde u. s. w., nicht zu vermeiden sind, diese aber bei der Bearbeitung unter den Maschinen durch Erhitzen leicht Explosionen herbeiführen können. Statt dessen bedient man sich schon seit vielen Jahren behufs der Verkohlung flacher und viereckiger Gruben von 3 Meter Durchmesser und 1,5 Meter Tiefe, die mit Backsteinen gut vermauert sind und zur Verkohlung von je 20 Centner Holz dienen. Das Holz wird bündelweise eingetragen, durch Späne und Stroh in Brand gesetzt, bei allmäligem Verbrennen neues Holz nach und nach zugegeben und zu gleichmässiger Verkohlung mit einer Stange so lange umgerührt und zusammengestossen, bis der ganze Inhalt aufgehört hat zu flammen. Um hierauf die Kohlen so rasch als möglich zu ersticken, breitet man über die Grube aufgespannte nasse wollene Decken, auf welche man zu weiterem Abschluss der Luft feinen angefeuchteten Sand wirft. Nach hinreichendem Erkalten werden die Kohlen sorgfältig herausgeholt und von allen Verunreinigungen befreit. Dieses Verfahren liefert indess nur 16 bis 17 Proc. Kohle.

In anderen Gegenden bedient man sich der Verkohlung in Kesseln und Oefen. Erstere sind von Gusseisen, meist halbkugelförmig und haben einen Durchmesser von 4 bis 5 Fuss. Dieselben sind in die Erde eingegraben und werden, nachdem eine kleine Portion angezündetes Holz hineingeworfen ist, nach und nach mit dem zu verkohlenden Holze angefüllt, dessen Flamme die bereits zusammengebrannte Kohle vor dem weiteren Zutritt der Luft schützt. Hierauf werden die Kessel mit Deckeln geschlossen, die, um den auftretenden flüchtigen Producten freien Ausweg zu lassen, mit leicht verschliessbaren runden Oeffnungen versehen sind. Auf diese Weise erhält man 20 Proc. Kohle, die jedoch von sehr wechselnder Beschaffenheit ist, da die Kohlen in der Mitte reicher an Kohlenstoff sind, als die gegen die Wände

hin liegende, weshalb es nothwendig ist, dass die Kohle nach dem Herausnehmen sorgfältig sortirt werde[1]).

Die für unseren Zweck gebrauchten Verkohlungsöfen haben in ihrer Construction die grösste Aehnlichkeit mit den bekannten Kohksöfen, wie solche in den meisten Gegenden zur Verkohlung der Steinkohle dienen.

Durch die hier erwähnten Methoden wird immer Schwarzkohle gewonnen; zur Fabrikation der feineren Pulversorten zieht man in neuerer Zeit ein weniger stark verkohltes Holz, die sogenannte Rothkohle (*Charbon roux*) der ersteren vor. Zur Gewinnung dieser wird der Verkohlungsprocess nicht vollständig bis zu Ende getrieben. Die Rothkohle heisst daher auch im Gegensatze zu der Schwarzkohle destillirte Kohle, da sie durch trockene Destillation des Holzes in gusseisernen Gefässen bereitet wird. Die Einrichtung eines solchen Verkohlungsofen ist aus Fig. 30 in Quer- und Längendurchschnitt ersichtlich. Die Länge der Cylinder beträgt 6, ihr Durchmesser ungefähr 2 Fuss. Von der für beide Cylinder gemeinschaftlichen Feuerung verbreiten sich die Verbrennungsproducte in der Richtung der Pfeile, treten in die Canäle *u* und von hier in den gemeinschaftlichen Canal *V*, der unter allen Oefen herlaufend in den Schornstein führt. Die Canäle *u* sind zur Regulirung des Zuges mit Schiebern versehen. Die Wände der Cylinder, welche die Flamme der Feuerung direct berührt, sind, um sie vor zu starker Erhitzung zu schützen, mit Thon beschlagen. Die Scheibe (*kl*, Fig. 31), welche die eine Seite der Cylinder

Fig. 30.

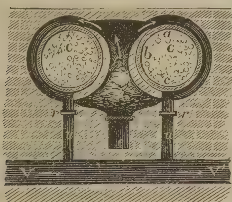
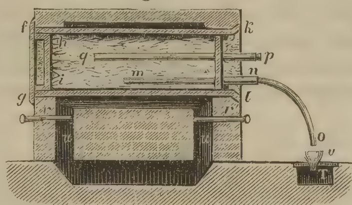


Fig. 31.



schliesst, hat vier runde Oeffnungen; durch drei derselben gehen Blechröhren, welche bis tief ins Innere der Cylinder führen und zur Aufnahme von Probestücken dienen und geschlossen werden können; die vierte steht mit dem Kupferrohr *no* in Verbindung, welches die Destillationsproducte, Gase und Dämpfe, in den Trichter *v* und von hier durch den Canal *T* nach dem Schornstein führt.

Nachdem die Cylinder mit dem zu verkohlenden Holz (in Stücken von 4 bis 5 Fuss Länge) ganz angefüllt sind, werden sie durch die Scheibe *fg* gut geschlossen, welche zum besseren Zusammenhalten der Wärme doppelte Wandungen besitzt, deren Zwischenräume mit Asche angefüllt sind. Nach einigen Stunden beginnt die Verkohlung, deren Gang man an der Farbe und Menge des ausströmenden Dampfes erkennen kann. Mittelst dieser geschlossenen Destillationsapparate hat man es in der Gewalt, Roth- oder auch Schwarzkohle zu erzeugen; bei letzterer wird so lange mit Heizen fortgefahren, bis keine Dämpfe mehr auftreten. Die Ausbeute beträgt 30 bis 40 Proc. Kohle, welch grösserer Ertrag den Aufwand von Brennmaterial fast vollständig deckt.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIV, S. 333.

Um in dieser Richtung eine weitere Ersparung zu erreichen, kann man die Destillationsproducte in die Feuerung führen, wo sie verbrennen und zur Heizung wesentlich beitragen. Ein anderes Verfahren, welches Kohle von vorzüglicher Qualität giebt, beruht auf Anwendung von überhitztem Wasserdampfe; es liefert ein Product von gleichmässiger Beschaffenheit, und je nach der Dauer der Einwirkung resultirt Rothkohle mit 76 Proc., oder Schwarzkohle mit 88 Proc. Kohlenstoffgehalt. Der von einem Dampfkessel kommende Wasserdampf streicht durch eine eiserne Röhre, welche in Form einer Spirale gewunden ist und direct über der Feuerung des Verkohlungscylinders liegt. Hieraus tritt er überhitzt zu den Cylindern, in denen sich das Holz befindet. Der Dampf durchdringt das Holz, entzieht diesem Schleim, Saft und Säure, welche mit den theerigen und sonstigen Zersetzungsproducten nach der Feuerung unter den Cylindern abströmen und zur Verbrennung gelangen. Ist der gewünschte Grad der Verkohlung eingetreten, so wird die Kohle aus den Cylindern in kupferne Löschkasten gebracht und dort so lange aufbewahrt, bis sie vollständig erkaltet ist, worauf man sie in grosse steinerne Behälter wirft, die, um jede Selbstentzündung [1]) zu vermeiden, mit eisernen Deckeln verschlossen gehalten werden [2]).

Um den Einfluss der Temperatur, des Materials, der Art der Verkohlung u. s. w. auf das Product kennen zu lernen, hat in neuerer Zeit Violette eine Reihe von Untersuchungen über diese verschiedenen Holzverkohlungsprocesse angestellt [3]) und dabei gefunden, dass die bei Temperaturen von 250° bis 270° C. bereitete Kohle unbrauchbar, die bei 280° C. gewonnene, zur Pulverfabrikation schon sehr geeignet ist und dass ferner bis zu 340° C. noch immer Rothkohle gebildet wird, von wo dann die Bildung der Schwarzkohle beginnt, wie aus beistehender Tabelle ersichtlich ist:

Temper. nach Celsius.	Bei der Verkohlung: als Rückstand erhalten	Bei der Verkohlung: verflüchtigt	Der Rückstand (Holz oder Kohle) besteht in 100 Thln. aus: Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff und Stickstoff	Asche	
	Procente	Procente					
150°	100,00	0	47,51	6,12	46,29	0,08	Brände
180	88,59	11,41	48,94	5,84	45,12	0,12	Brände
200	77,10	22,90	51,82	3,99	43,97	0,23	Brände
230	55,37	44,63	57,15	5,51	37,05	0,31	Brände
260	40,23	59,77	67,89	5,04	26,49	0,56	Brände
270	37,14	62,86	70,45	6,64	24,19	0,85	Brände
280	36,16	63,84	72,64	4,70	22,10	0,56	Rothkohle
300	33,61	66,39	73,24	4,25	21,96	0,57	Rothkohle
330	31,77	68,23	73,55	4,63	21,33	0,48	Rothkohle
wenigstens 350	29,66	70,34	76,64	4,14	18,44	0,61	Schwarzkohle
wenigstens 1023	18,75	81,25	81,97	2,30	14,15	1,60	Schwarzkohle
wenigstens 1300	17,46	82,54	90,81	1,58	6,49	1,15	Schwarzkohle
wenigstens Schmelzpunkt des Platins	15,00	85,00	96,52	0,62	0,94	1,94	Schwarzkohle

[1]) Journ. f. ökon. u. techn. Chem., Bd. X, S. 324; Bd. XII, S. 467; Journ. f. prakt. Chem. Bd. IX, S, 101.

[2]) Dingler's Polyt. Journ. Bd. CX, S. 189 u. Bd. CXVII, S. 48.

[3]) Annal. de chim. et de phys. [3.], T. XXXII, p. 304; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIV, S. 313; im Auszug Karsten's und Dechen's Archiv f. Mineralogie u. s. w. Bd. XXIV; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXI, S. 102; Compt. rend. T. XXXII, S. 713;

Der Einfluss der verschiedenen Verkohlungsmethoden auf das gewonnene Product ist von Violette durch folgende Tabelle veranschaulicht:

Zusammensetzung in 100 Thln.

Ursprung der Kohlen	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff und Stickstoff	Asche
durch Kessel-Verkohlung gewonnen:				
Angoulême	81,03	3,24	14,98	0,78
Bouchet	73,96	3,02	22,57	0,47
Metz	80,30	3,61	15,14	0,94
St. Chamas	74,89	3,62	21,02	0,47
St. Médard	79,93	3,19	16,02	0,87
St. Ponce	81,07	3,00	15,02	0,91
Vonges	76,01	2,98	19,86	1,64
Esquerdes	83,03	3,42	12,09	1,45
durch Cylinder-Verkohlung gewonnen:				
Bouchet {zu fein. Jagdpv.	71,11	2,52	25,98	0,31
Bouchet {„ extraf. „	74,01	2,64	22,35	0,51
Angoulême	70,38	2,65	26,49	0,48
Esquerdes {zu fein. Jagdpv.	72,09	4,34	22,71	0,87
Esquerdes {„ extraf. „	75,66	3,38	20,22	0,78
mit überhitztem Dampf gewonnen:				
Von der laufenden Fabrikation, für Jagdpulver .	70,70	4,71	23,58	1,01
	70,27	5,74	23,48	0,54
	71,36	4,70	23,10	0,83
	72,81	3,88	22,47	0,85
Der Dampf allein, aber möglichst stark geheizt .	76,81	2,74	19,93	0,53
	77,13	3,90	18,44	0,55
Der Dampfstrom und das Kohlungsgefäss geheizt .	89,94	2,68	5,85	1,54
	88,40	2,52	7,85	1,23

Den Einfluss des Kohlungsmaterials hat Violette ebenfalls in einer Reihe von Versuchen mit 72, zum Theil exotischen Arten Holz und Pflanzenstengeln gezeigt. In beistehender Tabelle (s. f. S.) sind hiervon nur die wichtigsten und extremsten Fälle angeführt.

Die Kohle, auf dem einen oder andern Wege bereitet, muss vor ihrer Verwendung von jeder Verunreinigung befreit werden, was theils durch Auslesen mit der Hand, oder rascher wenn auch weniger sorgfältig, durch Schaufeln gegen den Luftzug, wodurch Staub und Sand beseitigt werden, geschieht.

Instit. 1851, S. 154; Pharm. Centralbl. 1851, S. 530; Jahresb. v. Liebig u. Kopp 1851, S. 738.

Art der Hölzer	Kohlenausbeute	Alter der Hölzer
	Procente	Jahre
Korkholz	62,80	8 bis 10
Eiche	46,09	10 „ 15
Pinus maritima	41,48	10
Pappel (Wurzel)	40,90	15
„ (Stamm)	13,12	
Rosskastanie	36,06	10 bis 15
Kirschbaum	35,53	15 „ 20
Espe	34,87	15 „ 20
Platane	34,69	10
Apfelbaum	34,69	7 bis 8
Ulme	34,59	8 „ 10
Weissbuche	34,44	15 „ 20
Erle	34,40	8 „ 10
Birke	34,17	10 „ 15
Pflaumenbaum	34,06	7 „ 8
Ahorn	33,75	7 „ 8
Weide	33,74	8 „ 10
Birnbaum	31,88	7 „ 8
Linde	31,85	12 „ 15
Zahme Kastanie	30,86	20 „ 30

Die Fabrikation des Schiesspulvers selbst aus den drei Materialien umfasst dann folgende Operationen: 1) das Pulvern der Materialien, das Mengen derselben und Dichten der Masse, 2) das Körnen, 3) das Glätten und 4) das Trocknen.

Pulvern, Mengen und Dichten. Da der Salpeter durch die Raffination schon als Mehl erhalten wird (S. 118), so ist es nicht nöthig, diesen besonders zu zerkleinern, wie dieses bei Kohle und Schwefel nöthig ist. Das Pulvern und Mengen dieser beiden Bestandtheile wird oft gemeinschaftlich mittelst der sogenanten Pulverisirtrommeln bewirkt, welche seit der ersten französischen Revolution ziemlich allgemein im Gebrauche sind (vergl. S. 318). Eine ältere, noch ziemlich häufig angewandte Methode vereinigt das Pulvern, Mengen und Dichten zu einer einzigen Operation in den sogenannten Stampfmühlen, deren nähere Einrichtung aus Fig. 32 und 33 zu ersehen ist. Die zum Stampfen dienenden Mörser bestehen in halbkugelförmigen Höhlungen, welche in einem soliden, starken Balken von Eichenholz in Abständen von ungefähr zwei Fuss von einander in einer Reihe eingestemmt sind. Der Grund dieser Mörser, der von den Stempeln getroffen wird, ist durch ein Stück starkes Hirnholz *z z* gebildet. Die Stempel sind ungefähr 8 Fuss lang und 4 Zoll im Quadrat, haben unten einen 40 Pfund schweren Schuh *a* aus Bronze (100 Kupfer, 22 Zinn), wodurch das ganze Gewicht der Stampfe 80 bis 100 Pfund schwer wird.

Die Stempel werden durch die Daumen *c c* der Welle *A B* emporgehoben, mit welcher die Welldaumen eine Spirale bilden, wodurch stets eine gleiche Anzahl von Stempeln in die Höhe gezogen wird. Bei der höchsten Stellung der Stempel kann man dieselben dadurch aushängen, dass man einen hölzernen Riegel in ein entsprechendes Loch einschiebt, der sich auf den Querbalken *u u* stützt und den Stempel schwebend hält. Die richtige Gestalt der Stempel und Mörser bedingt, dass die gequetschte Masse nach allen Seiten hin tüchtig durcharbeitet wird. Die aus unserer Abbildung ersichtliche Form bewirkt, dass durch

die Stempelstösse die Masse nach den Seiten getrieben in die Höhe steigt, sich umbiegt und unter den Stempel in die Mitte zurückfällt.

Fig. 32.

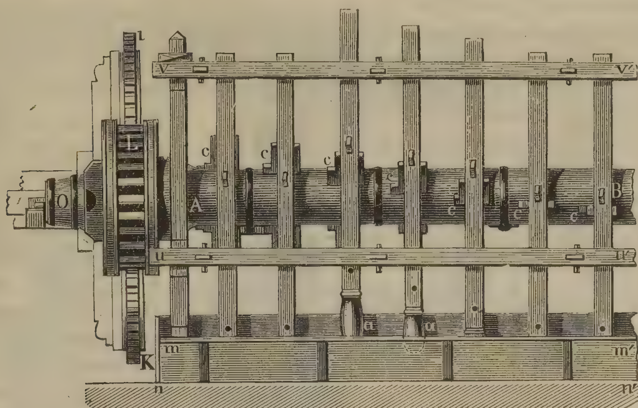
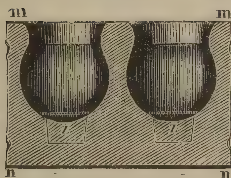


Fig. 33.



Ein solcher Mörser vermag ungefähr 20 Pfund des Satzes zu fassen. In verschiedenen Tragegefässen wird die Kohle für sich allein, Schwefel und Salpeter werden dagegen zusammen in vorgeschriebenem Verhältnisse abgewogen, hierauf die Kohle in Stücken in den Mörser gebracht, mit ungefähr ihrem gleichen Gewichte Wasser befeuchtet und langsam bei geringem Hub der Stempel eingestampft. Nach einer halben Stunde werden in einen anderen Mörser schon ziemlich fein gepulverter Schwefel und Salpeter nebst einer bestimmten Menge Wasser zugegeben, abermals eine halbe Stunde gestampft, hierauf in den nächst folgenden Mörser eingetragen, wo ungefähr 2000 Schläge eine weitere Vertheilung und Dichtung der Masse bewirken, die durch noch weitere 4000 Schläge in dem letzten Mörser beendet wird. Durch mehrmaliges Umwechseln der Masse in die folgenden Mörser wird vermieden, dass die sich leicht an den Wänden festsetzende Masse sich nicht dem Stampfen entziehen kann, sondern zeitweise losgeschabt wird. Die ganze mechanische Bearbeitung dauert ungefähr 14 Stunden, binnen welchen die Masse ungefähr 30000 Schläge erhalten hat.

Diese Methode, mit Stampfwerken zu verkleinern, zu mengen und zu dichten, wird überall bei der Fabrikation von feineren Pulversorten nach und nach mehr verlassen. Statt ihrer werden mit Vortheil die schon kurz oben erwähnten Pulverisirtrommeln angewendet. Es sind dies an einer Axe aufgehängte Tonnen (s. f. S. Fig. 34), von 24 Zoll Länge und etwa gleichem Durchmesser, an deren innerer Wand sich ungefähr 12 bis 14 Leisten befinden, die 8 bis 10 Linien weit vorspringen. Das Material dieser Tonnen ist theils Leder, welches auf einem hölzernen Trommelgerüste befestigt ist, oder gewöhnlich Holz.

Fig. 35 (s. f. S.) zeigt die Beschaffenheit einer solchen Trommel im Durchschnitte.

a ist die Umdrehungsaxe, *c c* sind die vorspringenden Leisten, *B* ist eine Oeffnung mit Thür oder Klappe, welche durch die Bänder *b b*

und Bolzen festgehalten wird. Ein Gehäuse aus Holzrahmen, mit Leder überspannt (*G*, *G*), schützt vor Verstäuben. Damit der Trog *C C* zum Ausleeren der Tonnen ein- und ausgefahren werden kann, ist in dem unteren Theile eine bewegliche, durch Riegel gehaltene Wand *D* eingesetzt. Der Rand des Troges passt genau in den inneren trichterförmigen Ansatz *ff*, um ein Danebenfallen des Inhaltes zu verhindern. Die Trommel selbst enthält eine gewisse Menge kleiner bronzener Kugeln von $3^1/_2$ Linien Durchmesser. Wird die Trommel in Bewegung gesetzt, so werden die Kugeln durch die Leisten bis zu einer bestimmten Höhe gehoben, um von hier beständig zurückzufallen. Man giebt auf 36 Pfd. Kohle 3 Cntr. Bronzekugeln in die Pulverisirtrommel und lässt diese bei 30 Umdrehungen in der Minute 12 Stunden umlaufen. Hierauf werden 30 Pfund Stangenschwefel zugesetzt; indem dieser sich zerkleinert, wird der Schwefel zugleich sehr innig mit der Kohle gemischt. Der Inhalt wird durch ein Messingsieb entleert, wodurch die Kugeln zurückgehalten werden.

Fig. 34.

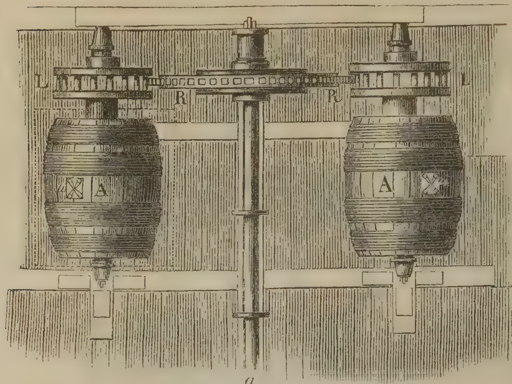
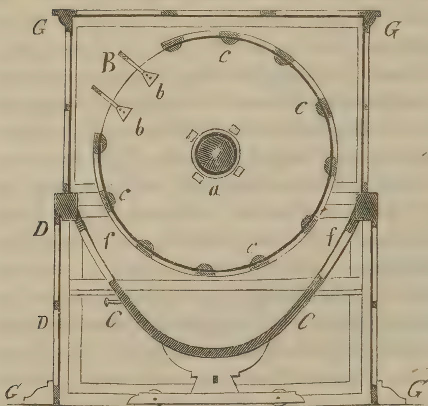


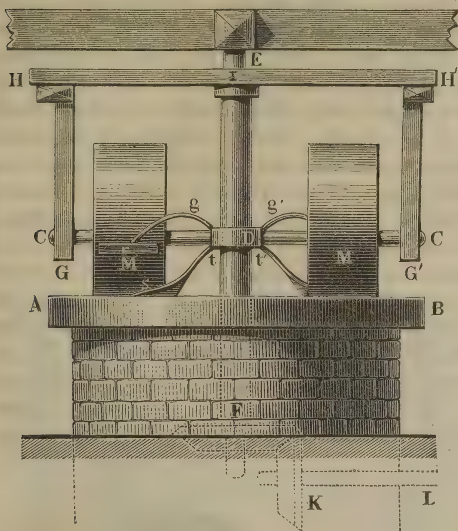
Fig. 35.



Eine andere, schon aus theoretischen Gründen bessere Methode ist die sogenannte Mühlsteinmethode, welche besonders in England im Gebrauche steht (Fig. 36). Die rollenden Läufer *M M* von Stein oder Gusseisen bewegen sich um eine gemeinschaftliche Achse, auf einer ebenen, kreisförmigen Sohle von Gusseisen. Um in Folge der Reibung die Bildung von Funken zu vermeiden, werden die Läufer mit einem Reife von Bronze eingefasst. Dieselben haben einen Durchmesser von 5 bis 8 Fuss, wonach ihr Gewicht zwischen 50 bis 100 Centner variirt. Sie drehen sich in einer Minute 9 bis 10 mal um ihre Achse und führen hinter sich hölzerne, mit Kupfer besetzte kleine Schaufeln (*t t*), welche die Masse unausgesetzt wieder unter die Läufer streichen; ebenso wird die den Läufern anhängende Masse durch kupferne Schabmesser, die an den Armen *g g* befestigt sind, abgestrichen. Durch diese Art der Bewegung, welche eine halb reibende, halb walzende ist, wird die

Wirksamkeit der Mahlmühle mit der eines Walzwerkes verbunden, welches vorliegendem Zwecke weit entsprechender als das Pulvern in Mörsern oder gar in Trommeln ist. Obgleich die Verarbeitung der Masse feucht geschieht, zeigt doch die Erfahrung, dass sie immerhin gefahrvoller als die frühere Methode ist, woher sich die Beibehaltung der letzteren erklärt.

Fig. 36.



In England werden gewöhnlich 40 bis 50 Pfund auf einmal in Angriff genommen, und meist der Schwefel für sich allein zermalmt, während Salpeter und Kohle zusammen zerkleinert und hierauf sämmtliche drei Bestandtheile unter die Läufer gebracht werden, welche dann die Zerkleinerung, innige Mengung und Dichtung vollenden. Zu Le Bouchet in Frankreich wird die Zerkleinerung in Pulverisirtrommeln, dagegen das Mengen und Dichten unter den Läufern vorgenommen.

Durch das Dichten und Pressen des Pulvers wird die Wirkungsfähigkeit desselben sehr vergrössert, indem hierdurch eines Theils die einzelnen Gemengtheile viel inniger mit einander in Berührung kommen, namentlich der feuchte Salpeter die poröse Kohle mehr durchdringt, anderen Theils das Volumen des Pulversatzes verringert, mithin seine Dichtigkeit und sein specifisches Gewicht vermehrt wird. In Folge dieser Beschaffenheit erlangt nun das Pulver die Eigenschaft viel schneller abbrennen zu können, weil in einem Gemenge, wie es das Schiesspulver ist, die gegenseitige chemische Einwirkung um so vollkommener und rascher erfolgen muss, je inniger die einzelnen Partikelchen gemischt und an einander gelagert sind. Hierdurch wächst ferner die Wärmeleitungsfähigkeit des Pulvers, welche wiederum durch die rasche Fortpflanzung der Entzündungstemperatur das Abbrennen des Pulvers beschleunigt. Vor allem aber wird die Kraftwirkung des Pulvers durch das Dichten dadurch so gesteigert, dass eine grössere Menge Gas aus einem kleineren Volumen fester Masse entwickelt wird. Das Dichten geschah früher so, dass man den gemengten Satz anfeuchtete und zwischen Walzen, die bis auf 8 Linien Zwischenraum gestellt waren, mittelst Tüchern ohne Ende gehen liess oder die Dichtung nachträglich mittelst hydraulischer Pressen bewirkte.

Körnen. Bis zu dem 14. Jahrhundert wurde das Pulver nur in Form von Staub als sogenanntes Mehlpulver angewandt, welche Form jedoch sehr bald bei der zunehmenden Anwendung des Pulvers als ganz unpraktisch verlassen wurde, denn abgesehen davon, dass das Mehlpulver stark schmutzt und deshalb unbequem zu handhaben ist, auch zu

leicht Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, so verträgt es auch keinen grösseren Transport, indem die einzelnen Bestandtheile sich beim Rütteln nach ihrem specifischen Gewichte lagern, und so das Pulver gewissermaassen eine Entmischung erfährt. Man wendet deshalb das Pulver jetzt nur in gekörntem Zustande an, da diese Form nicht allein obige Nachtheile ausschliesst, sondern auch den Vorzug einer leichteren Entzündbarkeit besitzt. Bei der Explosion verbreitet sich die Entzündung, so rasch sie auch erfolgen mag, doch immer nur von Theilchen zu Theichen. Dieses wird um so mehr befördert, je ungehinderter sich die Entzündungsflamme so wie die glühenden Verbrennungsproducte der zuerst explodirenden Pulverkörnchen durch die übrige Pulvermasse verbreiten können. Dieses ist aber in den Zwischenräumen einer Ladung gekörnten Pulvers ermöglicht, wogegen es in der dichten Uebereinanderlagerung der einzelnen Partikelchen in einer Mehlpulverladung nur sehr mangelhaft stattfinden kann. Versuche von Piobert haben gelehrt, dass Pulver von der Dichte = 1,5 in einer Secunde in einer Schicht von 5,2 bis 8 Linien, während bei Mehlpulver in derselben Zeit nur eine Schicht von 3,6 Linien abbrennt.

Behufs des Körnens werden die gepressten Kuchen zerschlagen und auf die sogenannten Pergament- oder Schrotsiebe gegeben (Fig. 37 und 38).

Fig. 37.

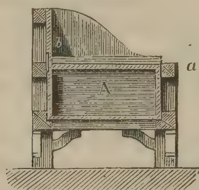
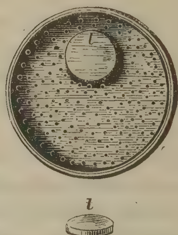


Fig 38.



Die Siebe werden auf die Querleisten *a a*, die sich über einem viereckigen Kasten *A* befinden, gestellt und darauf mittelst der Hand hin- und hergeschoben. Um die Zerkleinerung der dichten Pulvermasse und das Durchgehen durch die Siebe zu befördern, werden auf die Siebe bronzene Kugeln oder eine runde linsenförmige Scheibe, *t*, von schwerem Holze gelegt. Die so erhaltenen, sehr ungleichen Körner werden durch Siebe von verschiedener Weite in solche von bestimmtem Korne sortirt, das zu grobe, wie der Pulverstaub, wieder angefeuchtet, gepresst und aufs Neue dieser Arbeit unterworfen.

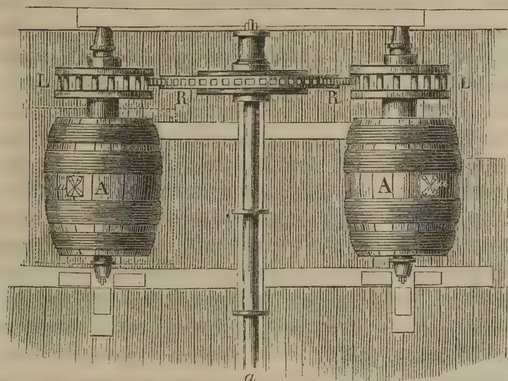
Auch bedient man sich für die feineren Pulversorten der Siebmaschinen, welche in der Regel aus acht zu gleicher Zeit beweglichen Siebapparaten bestehen.

Nach allen diesen Verfahren werden keine runden, sondern mehr unregelmässige, eckige Körner erzeugt. Anders verhält es sich mit dem in Bern und zu Le Bouchet fabricirten Pulver, das aus vollkommen runden Körnern besteht, die nach folgender ganz eigenthümlicher Methode erhalten werden. In einer mit feinem Pulverstaube angefüllten, sich langsam umdrehenden Trommel wird durch die hohle Achse derselben mittelst einer Brause ein feiner Regen gesprüht. Jedes Tröpfchen vereinigt eine kleine Menge des Pulverstaubes zu einer grossen oder kleinen Pulverkugel, die sich nun so lange vergrössert,

als das gebildete Korn genügende Feuchtigkeit enthält. Durch Anwendung verschiedener Brausen kann man nach dieser Art verschieden starke Körner erzeugen.

Um dem Pulver die unangenehme Eigenschaft zu schwärzen, möglichst zu nehmen, sowie den Körnern die gehörige Festigkeit und eine glänzende Oberfläche zu geben und es auch weniger hygroskopisch zu machen, unterwirft man die feineren Sorten nach dem Körnen noch dem Poliren oder Glätten. Zu diesem Zwecke wird das Pulver bis zu einem bestimmten Grade in der Regel an der Sonne getrocknet, oder die feuchte Masse mit trockenem Pulver derselben Sorte so viel gemengt, dass der nothwendige Feuchtigkeitsgrad erhalten wird. Hierauf giebt man es durch die Klappen *u u* (Fig. 39) in die Rollfässer *A A*, welche durch ein auf der verlängerten Achse *a* des Wasserrades befestigtes Zahnrad *R R* und die Getriebe *L L* um ihre Achse gedreht werden. Man füllt die 64 Zoll Länge und 48 Zoll Durchmesser habenden Fässer mit 2 Ctnr. Pulver, welche höchstens $1/3$ des inneren Raumes einnehmen, und setzt sie hierauf langsam in drehende Bewegung. Ihre Geschwindigkeit wird allmälig beschleunigt, bis sie 30 Umdrehungen in der Minute erreicht hat, gegen das Ende der Operation lässt man sie wieder langsam abnehmen. In Frankreich währt das Glätten für feinere Sorten 36 Stunden, während man in England höchstens 8 bis 10 Stunden dieser Arbeit widmet. Durch die Reibung soll während des Glättens die Temperatur in den Fässern nicht selten bis auf 60° C. steigen. Das nach dem Glätten noch feuchte Pulver wird in Lagen von $1^1/_2$ bis 3 Linien auf Tüchern ausgebreitet und unter mehrmaligem Umwenden entweder an der freien Luft oder in der Sonne, am zweckmässigsten in mit Luftheizung und guten Ventilatoren versehenen Trockenhäusern getrocknet.

Fig. 39.



Ein gutes Pulver hat, je nachdem es aus Schwarz- oder Rothkohle fabricirt ist, eine schiefergraue oder ins Braune streifende Farbe. Zu schwarz deutet auf einen Ueberschuss von Kohle, oder auch wohl auf Feuchtigkeit. Weder durch das Auge noch durch die Loupe dürfen helle und schimmernde Punkte unterscheidbar sein; diese rühren entweder von einem Auswittern des Salpeters in Folge unvollständiger Trocknung oder feuchter Lagerung, oder es kommt von zu nachlässiger Mischung. Die Körner müssen eine möglichst gleichförmige Grösse und genügende Festigkeit besitzen; über Papier gerollt dürfen sie nicht abfärben, und darauf angezündet dieses weder verbrannt noch gefärbt erscheinen machen.

Aufbewahrung, Verpackung und Transport des Pulvers geschehen

in der Regel in doppelten Fässern, deren innerstes sorgfältig mit Papier verklebt sein muss, oder in Säcken, die in Fässern stehen. Bei der Marine sind kupferne oder eiserne, in Holz eingesetzte Kasten gebräuchlich. Um die Gefahr zu beseitigen oder doch zu vermindern, welche die Aufbewahrung von grösseren Quantitäten Stückpulver stets darbietet, hat Fadéieff[1]) eine Reihe von Versuchen angestellt, denen zu Folge er nachstehendes Verfahren dafür empfiehlt. Das fertige gekörnte Pulver wird in sich langsam bewegenden Trommeln mit einem gleichen Gewicht eines Gemenges von fein gemahlenem Graphit und Holzkohle innig gemischt und hierauf in kleine, möglichst cylindrische Fässer, welche nebst jener Beimischung etwa 32 Kilogramme Pulver fassen, fest eingedrückt, wozu er die Anwendung einer hydraulischen Presse empfiehlt. Die untere und obere Schicht wird lediglich aus dem Gemenge von Kohlenpulver und Graphit gebildet. Der Graphit giebt der ganzen Masse eine plastische Beschaffenheit, so dass der Inhalt bei Anwendung des gehörigen Druckes, so viel Zusammenhang erreicht, um beim Transport eine Sortirung des Gemenges zu hindern.

Das Pulver wird durch diese Verpackung nicht allein schwer entzündlich, sondern brennt auch nach der Entzündung langsam, also ohne alle Explosion ab. Ein Fass von erwähntem Inhalt braucht 67 bis 75 Secunden zur Verbrennung. Auch sollen die Fässer nach dem Abbrennen wohl angebrannt, aber noch vollständig brauchbar sein. Zugleich ergaben diese Versuche, dass hierdurch das Pulver viel weniger hygroskopisch wird, oder doch gegen Aufnahme von Feuchtigkeit aus der Luft sehr geschützt ist. Unter den ungünstigsten Umständen nahm die Ladung einer Rakete welche aus reinem Pulver bestand, vier Mal soviel Feuchtigkeit aus der Luft auf als die, welche das Gemenge enthielt.

Das so magazinirte Pulver wird vor dem Gebrauch einfach durch Sieben von seiner Beimengung befreit, während das abgesiebte Gemenge wieder zu gleichem Zweck verwandt werden kann.

Von ganz besonderem Interesse, aber schwierig zu bestimmen, ist das specifische Gewicht des Schiesspulvers. Es wird daher in der Regel nur das cubische Gewicht, das ist das Gewicht eines bestimmten Volumens mit Einschluss sämmtlicher zwischen den einzelnen Körnern eingeschlossenen Luft, angegeben, während doch das relative und absolute specifische Gewicht für eine richtige Beurtheilung vorzugsweise maassgebend sind. Heeren[2]) hat vor einigen Jahren durch weitläufige Untersuchungen über diesen Gegenstand nachgewiesen, dass die älteren Bestimmungen des specifischen Gewichts der verschiedenen Pulversorten in Folge der dabei angewandten Methoden entweder geradezu falsch, oder doch ungenau sind, weshalb diese hier übergangen werden. Heeren blieb nach vielen Versuchen dei folgendem Verfahren, welches er die Sättigungsmethode nennt, stehen. Das gekörnte Pulver wird zunächt durch Erwärmen bis zu 40^0 bis 50^0 C., und später durch Trocknen über Schwefelsäure unter der Luftpumpe von aller hygro-

---

[1]) Compt. rend. T. XVIII, p. 1148; Dingler's polyt. Journ. Bd. XCIII, S. 281.
[2]) Dessen Mittheilungen d. hannoverschen Gewerbevereins 1856, S. 168; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXLI, S. 279; Chem. Centralbl. 1856, S. 627.

skopischen Feuchtigkeit befreit. Hierauf wiegt man eine Probe ab, übergiesst sie in einem flachen Schälchen mit absolutem Alkohol und bringt sie abermals unter die Glocke der Luftpumpe. Hier entweicht die in den Pulverkörnchen eingeschlossene Luft theils in kleinen Blasen, theils führt sie der Dampf des aufkochenden Alkohols mit fort, worauf man das Pulver noch eine Stunde lang unter Alkohol stehen lässt. Auch soll in Ermangelung einer Luftpumpe durch 24 Stunden langes Belassen unter Alkohol die Luft vollständig mit dem Pulver durch Alkohol verdrängt werden. Man giesst nun den Alkohol vom Pulver ab, schüttet das letztere auf Löschpapier und wendet es darauf mittelst eines Messers so lange hin und her, bis es noch feucht, aber nicht mehr nass erscheint. Hierauf trägt man das Pulver vollständig in ein kleines, unten flaches und oben eben abgeschliffenes Glascylinderchen, schiebt einen Streifen Löschpapier ein, bedeckt das Gläschen mit einer Glasplatte und schüttelt den Inhalt so lange mit dem Papier darin herum, bis die einzelnen Körnchen weder aneinander noch an der Glaswandung oder an dem Papier haften. Dann entfernt man das Papier, welches nur mässig feucht geworden ist, und bestimmt die vom Pulver aufgesogene Menge Alkohol durch die Gewichtszunahme. Alsdann bringt man das durchfeuchtete Pulver in ein kleines Gläschen mit eingeriebenem Glasstöpsel, füllt es vollständig mit absolutem Alkohol, erwärmt es bis auf 21°,2 C. (17°R.) und wiegt es. Ist der Inhalt des Fläschchens, d. h. sein Gewicht, mit absolutem Alkohol bekannt, so erfährt man durch die letzte Wägung, wie viel Alkohol durch das Pulver verdrängt wird, wodurch alle Data für die Berechnung des specifischen Gewichts des Pulvers, bezogen auf das bekannte specifische Gewicht des Alkohols, gegeben sind. Bezeichnet dann a das Gewicht des Glases mit Alkohol, b das Gewicht des trockenen Pulvers, c das Gewicht des mit Alkohol getränkten Pulvers, und d das Gewicht des Glases mit Alkohol und getränktem Pulver, so ergiebt sich das specifische Gewicht x im Verhältniss zum Alkohol nach der Formel:

$$x = \frac{b}{a + c - d}$$

und im Verhältniss zum Wasser die Formel:

$$x^1 = \frac{b\,e}{a + c - d}$$

worin e das specifische Gewicht des Alkohols bezeichnet.

Die folgenden Zahlen sind einige der specifischen Gewichte, welche Heeren nach dieser Methode erhielt:

	Relatives specif. Gewicht
Kanonenpulver von Waltham-Abbey von 1850	1,556
Kanonenpulver ebendaher, ältere Fabrikation	1,524
Kanonenpulver von Bomlitz (Hannover)	1,401
Kanonenpulver von Aerzen (Hannover)	1,470
Kanonenpulver nach der Champy'schen Methode fabricirt	1,440

Durch Vergleichung des relativen specifischen Gewichtes mit dem absoluten specifischen Gewicht, worunter also Heeren das specifische Gewicht der Pulverkörner und das der festen luftfreien Pulvermasse versteht, erhält man sehr übersichtliche Zahlen für das Verhältniss der festen Substanz zur eingeschlossenen Luft in den verschiedenen Pul-

versorten. Diese sind für obige Beispiele, das Volumen der festen Substanz = 100 gesetzt:

	Verhältniss der festen Masse zur eingeschlossenen Luft
Kanonenpulver von Waltham-Abbey von 1850 . . .	100 : 29,2
Kanonenpulver ebendaher, ältere Fabrikation	100 : 31,8
Kanonenpulver von Bomlitz	100 : 43,4
Kanonenpulver von Aerzen	100 : 36,8
Kanonenpulver nach Champy	100 : 39,4

Das absolute specifische Gewicht der verschiedenen Pulversorten stimmt bei den meisten nahe überein, und ist im Durchschnitt = 2.

Zur Entzündung des Pulvers ist Glühhitze nothwendig; wird die Temperatur allmälig gesteigert, so schmilzt der Schwefel, verdampft zum Theil, entzündet sich bei 150° C. und überträgt seine Entzündung dann erst auf die übrige Masse; im luftleeren Raume gelingt es sogar, bei allmälig gesteigerter Wärme den Schwefel abzudestilliren. Wird dagegen das Pulver von einem glühenden Stahlfunken oder sonst glühenden Körper, oder von einer intensiven Flamme wie die der Zündhütchen getroffen, so erfolgt die Explosion augenblicklich. Auch hierbei will Hearder die Beobachtung gemacht haben, dass Pulver im lufleeren Raume durch einen mittelst der galvanischen Batterie glühend gemachten Platindraht nicht zur Entzündung gebracht werden konnte; wie in dem vorher angeführten Falle schmolz und sublimirte ein Theil des Schwefels, während, auf diese Weise entzündet, die Explosion augenblicklich erfolgte, nachdem ein Theil der ausgepumpten Luft eingetreten war. Es scheint dies zu beweisen, dass die Kohle die Entzündung des Pulvers einleitet und durch die hohe Temperatur ihrer beginnenden Verbrennung die weitere Einwirkung der Gemengtheile, namentlich die des Salpeters auf die beiden anderen, bewirkt; im luftleeren Raume aber ist die Entzündung der Kohle unmöglich. Die zwischen dem Pulver eingeschlossene Luft, auf deren Kosten also die ganze Entzündung des Pulvers eingeleitet wird, trägt ausserdem in mehrfacher Hinsicht zu einer noch gesteigerten Kraftentfaltung des Pulvers bei. Zunächst erleichtert sie die Entzündung und Fortpflanzung derselben im Pulver, weshalb es auch fehlerhaft ist, z. B. die Pulverladung in einem Gewehre fest zusammenzustossen, indem das Pulver hierdurch wieder zu Mehl zerdrückt wird und die Luftcanälchen zwischen den Körnchen verstopft werden. Dann giebt sie ihren Sauerstoff zur Verbrennung her, wodurch eine Temperatursteigerung stattfindet, die ja eines der wesentlichsten Momente beim Explodiren des Pulvers ausmacht. Ausserdem vermehrt sie endlich oft ganz beträchtlich das Gasquantum und nimmt bei ihrer unbegrenzten Elasticität im ersten Moment der Explosion den Druck durch Compression auf, wodurch die Gefahr des Zerspringens der Gewehrläufe und Geschütze verringert wird, während sie nachträglich zu einer nachhaltigen Triebkraft beiträgt. Hiermit stimmt die Erfahrung überein, dass man beim Werfen von schweren Projectilen oder beim Sprengen von Minen mit Vortheil in die Pulverkammern Luft mit einschliesst. Auch hat man dieses System bei der Construction der neuesten Büchsen und Spitzkugelgeschosse fast allgemein eingeführt. Ferner würde es vortheilhaft sein, dieses Quantum der eingeschlossenen Luft noch zu vermehren, wenn nicht dadurch bei

Gewehren der Uebelstand entstände, dass das Pulver sich zu leicht aus dem Zündstift (*piston*) gegen das Projectil rüttelte, wodurch dann das Gewehr beim Abdrücken leicht versagt, indem die Zündflamme des Zündhütchens nicht bis zu dem Pulver reicht. Vor allen kommt es aber bei Gewehren auf ein möglichst rasches Abbrennen der ganzen Ladung an, zu welchem Zweck man den Zündcanal thunlichst abkürzen und in der Mitte der Pulverladung enden lassen muss. Man hat solches mit Erfolg einfach dadurch erreicht, dass man den Zündstift in der Richtung der Seele des Rohres in der Schwanzschraube angebracht, und bis in die Mitte der Pulverkammer verlängert hat. Bei stärkeren Pulverladungen, wie solche die Spitzkugelgewehre für den Kriegsgebrauch (Musketen) erfordern, ist es, wie die Erfahrung bestätigt hat, am günstigsten, die Entzündung des Pulvers von oben, d. i. unmittelbar hinter dem Projectil zu bewirken, wie solches bei den preussischen Zündnadelgewehren der Fall ist. Die Nadel wird bei dieser Einrichtung bekanntlich mittelst einer Federkraft durch die Pulverladung in den sogenannten Zündspiegel gestossen. Dieser bildet einen festen gutschliessenden Pfropf von Pappe zwischen der Pulverkammer und Kugel, welche letztere auf der vorderen Seite genau darauf aufsitzt, während er nach hinten eine ebene Fläche bildet, die in der Mitte eine schwache, kreisrunde Vertiefung von drei Linien Durchmesser hat, die mit einem durch Stoss und Reibung leicht entzündlichen Gemenge von chlorsaurem Kali, Schwefelantimon und Schiesspulver angefüllt ist. Durch diese Anordnung wird das Pulver durch eine sehr heisse Flamme im ganzen Querschnitt des Rohres von vorn aus entzündet, wodurch unter allen Umständen die ganze Pulverladung zum Abbrennen kommt; während bei starken Ladungen und der Entzündung von hinten oder durch einen längeren Canal von der Seite fast stets ein nicht unbeträchtlicher Theil des Pulvers unverbrannt aus der Mündung des Gewehres beim Abfeuern herausgeschleudert wird, wovon man sich beim Schiessen über eine Schneefläche leicht überzeugen kann.

Von besonderem Interesse ist noch die Entzündung des Pulvers wie sie mit Hülfe der Elektricität bei Sprengarbeiten oder beim Werfen von Minen in Anwendung kommt. Der Funken der Elektrisirmaschine ist für sich nur dann im Stande, das Pulver zu entzünden, wenn die Entladung durch Einschaltung eines schlechten Leiters verzögert wird, welches man bei Versuchen im Kleinen durch Einschaltung eines nassen Bindfadens in die Leitung erreicht. In neuester Zeit sind zu dem Ende eigenthümliche Patronen verfertigt, deren Einrichtung noch Geheimniss ist, um mittelst des Funkens der Elektrisirmaschine Pulverladungen schnell und sicher zu entzünden. Für militärische Zwecke hat man auf diese Einrichtung Werth gelegt, weil nämlich die Elektrisirmaschine vor den galvanischen Apparaten den grossen Vorzug leichteren Transports, leichterer und sicherer Handhabung hat, und überdiess jeder Zeit schnell zum Gebrauch fertig ist. Die Anwendung der Reibungselektricität für Sprengungen bietet zunächst für rein militärische Zwecke Vortheile, für Sprengungen bei Bauten von Strassen u. dergl. wendet man zunächst allgemein galvanische Apparate an, bei denen man die Entzündung durch das Erglühen eines feinen Schliessungsdrahtes von Platin oder Eisen bewirkt. Es genügt hierzu der galvanische Strom von nur einigen Elementen von gewöhnlicher Grösse, um in beträchtlicher Entfernung die Explosion zu bewirken. Sobald aber mehrere

Entzündungen gleichzeitig stattfinden müssen, haben sich auch die galvanischen Ströme nicht vollkommen bewährt. Um daher bei grossen Sprengungen, bei Anlage von sogenannten Monsterminen, bei welchen eine gleichzeitige Explosion verschiedener Minen von vielen Punkten aus erforderderlich ist, da hierbei zuweilen enorme Quantitäten von Pulver auf einmal zur Explosion gebracht werden müssen (wie z. B. bei der berühmten Sprengung des Round-Down-Felsens der sogenannten Schakspeare-Klippe[1]), bei welcher nahezu 20000 Pfund Pulver auf einmal explodirt wurden), um bei solchen wichtigen Fällen des Erfolges ganz sicher sein zu können, namentlich einer absolut gleichzeitigen Entzündung, muss man die grösste Umsicht anwenden, und kann sich nur kräftiger Inductionsströme bedienen. Auch zu diesem Zwecke hat sich der Ruhmkorff'sche Inductionsapparat ganz besonders bewährt[2]). Die Entzündung leitet man bei solchen grösseren Arbeiten, namentlich bei Sprengungen unter dem Wasser, durch besonders construirte Patronen von vulcanisirtem Guttapercha ein, welche mit Knallquecksilber gefüllt sind. Durch dieses so ausserordentlich leicht explosible Präparat geht der Leitungsdraht, der darin auf zwei Millimeter unterbrochen ist. Diese kleine Patrone oder Zündvorrichtung ist auf einer Seite offen, mit gutem Pulver gefüllt und von einer weiteren mit Pulver geladenen Patrone von vulcanisirtem Kautschuk umgeben. Der Strom wird durch zwei stärkere Drähte über das ganze Explosionssystem geleitet, und die einzelnen Minen durch die Schachte und unterirdischen Gallerien mit der einen Hauptleitung durch feinere Drähte, welche ein Opfer der Explosion werden, in leitende Verbindung gesetzt.

Pulverprobe. Um verschiedene Pulversorten praktisch vergleichen und einigermaassen Kenntniss von der Wirksamkeit des Pulvers in Geschossen erlangen zu können, bedient man sich der sogenannten Pulverproben, welche sehr verschiedener Art sind. Eine der gewöhnlichsten und einfachsten ist die Probe mit Geschützen, bei welchen man die Güte des Pulvers nach der Tragweite des Geschützes beurtheilt.

Fig. 40.

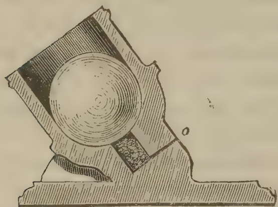


Fig. 40 zeigt einen solchen Probemörser, der 45° gegen den Horizont geneigt ist. Mittelst eines Trichters bringt man in seine Kammer eine abgewogene Menge des zu prüfenden Pulvers und eine Kugel von bekanntem Gewicht. Die in Frankreich gebräuchlichen Mörser haben 191,2^{mm} Durchmesser, die Ladung beträgt 92 Grm. und die Kugel wiegt 4,29 Kilogrm. Das Pulver wird als tauglich angesehen, wenn es die Kugel mindestens bis zu 220 Meter Fntfernung wirft (Regnault).

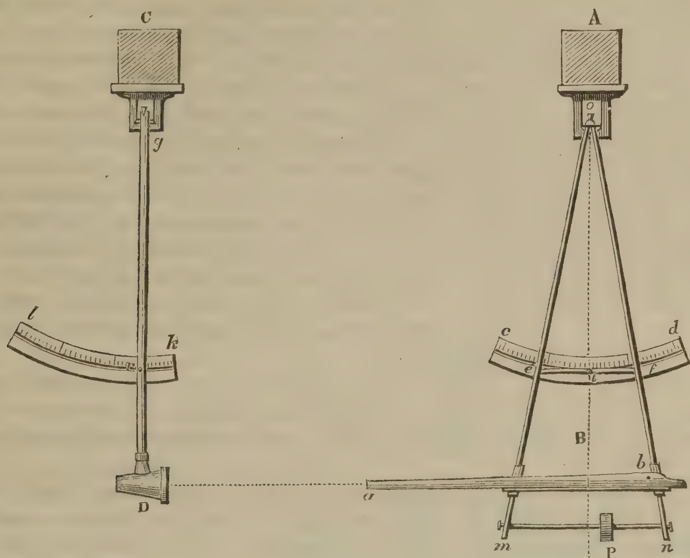
In Oesterreich bedient man sich der Stangenprobe, wobei die Höhe gemessen wird, bis zu welcher ein durch zwei Zahnstangen verschiebbares Gewicht beim Abfeuern gehoben wird.

Auf einem hiervon verschiedenen Principe beruhen die Pendelflinte und das ballistische Pendel (Fig. 41). Die Flinte *ab* in *AB* ruht in dem Gestelle *omn* auf einer eisernen Unterlage, welches bei *o* mittelst einer Schneide pendelartig aufgehängt ist; zwischen *mn* befindet

[1]) Dingler's polyt. Journ. Bd. LXXXVII, S. 462 u. LXXXVIII, S. 213. — [2]) Ruhmkorff's Inductionsapparat, v. Th. de Moncel, deutsch bearb. v. C. Bromeis u. F. Bockelmann. S. 130.

sich ein an einem Stabe verschiebbares Bleigewicht, um den Schwingungspunkt des Pendels in die Verticale, welche durch den Schwerpunkt geht, bringen zu können, wodurch die Achse der Flinte in die Horizontale zu liegen kommt. Um die Grösse des Rückstosses des Pendels beim Abfeuern der Flinte, Ausschlagswinkel, in Graden messen zu können, ist bei *i*

Fig. 41.



ein Stift, der einen leicht beweglichen Läufer auf dem Gradbogen *cd* verschiebt. Das ballistische Pendel *CD*, das bei *g* schwingt, trägt unten eine hohle Kugel *D*, von Bronze mit Blei ausgefüllt; in seiner Achse liegt der Schwingungspunkt. Wird die Flinte losgeschossen, so geht die Kugel in das Blei ein und die Grösse des Ausschlagwinkels, die in ähnlicher Weise wie oben an dem Gradbogen *eh* abzulesen ist, giebt ebenso wie der Rückschlagswinkel alle Data, um die Kraft der Kugel zu berechnen. In Frankreich beträgt das Gewicht jedes der beiden Pendel 25 Kilogrm., die Flinte ladet man mit 10 Grm. Pulver; die Kugel hat einen Durchmesser von $16{,}3^{mm}$. Aus dem Ausschlage des ballistischen Pendels und der Pendelflinte muss sich beim Militairpulver die Anfangsgeschwindigkeit der Kugel zu 450 Meter für die Secunde berechnen, nach der Formel:

$$v = \left(\frac{M}{m} + 1\right) \sqrt{4\, gl\, (1 - \cos \varphi)},$$

wo v die Geschwindigkeit, M das Gewicht des Pendels, m das Gewicht der Kugel, g der Fallraum eines schweren Körpers in der ersten Secunde, l die Länge des Pendels in Metern, φ der Ausschlagswinkel ist.

Aehnlich benutzt die von Regnier erfundene Probe den vor- und rückwärts wirkenden Stoss. An einer freihängenden, zweischenkligen Stahlfeder ist eine kleine Kanone aus Messing der Art befestigt, dass sie sich mit der Mündung an das Ende eines Schenkels, mit der Traube an ein mit dem anderen Schenkel verbundenes Querstück von Eisen stützt.

Beim Abfeuern wird der eine Schenkel durch die rückwirkende Kraft, der andere durch die entgegengesetzte bewegt, wodurch der ganze Ausschlag der beiden Schenkel der Gesammtkraft der Ladung entspricht, welche auch hier an einem getheilten Bogen mit Schieber gemessen wird.

Auf die rückwirkende Kraft allein ist die hydrostatische Probe basirt. An einem Schwimmer ist senkrecht ein Lauf befestigt, der beim Abfeuern durch die Rückwirkung in das Wasser getaucht wird, was man nachträglich bequem an dem Instrumente ablesen kann.

Auch das elektromagnetische Chronoskop ist in neuerer Zeit von Poppe[1]) zur Ausmittelung der Geschwindigkeit von Geschossen mit Vortheil benutzt worden. Mittelst desselben wird die Zeit, und somit die Geschwindigkeit, welche die Kugel braucht, um einen bestimmten Weg zurückzulegen, dadurch gemessen, dass die Kugel in dem Momente, als sie den Lauf verlässt, den Schlussdraht einer elektromagnetischen Kette zerreisst, wodurch alsdann der Zeiger einer mit gleichförmiger Geschwindigkeit gehenden Uhr in Bewegung gesetzt wird, während durch den Aufschlag der Kugel auf die Fangplatte die galvanische Kette wieder geschlossen und dadurch die Zeiger arretirt werden. Aus dem Wege, welchen inzwischen die Zeiger beschrieben haben, lässt sich die Zeit direct ablesen.

Analyse des Pulvers. Um ein Pulver auf seine Bestandtheile zu prüfen, bedient man sich der chemischen Analyse, für welche bei der Wichtigkeit und Schwierigkeit derselben sehr verschiedene Methoden in Anwendung sind.

Zur Bestimmung des Wassergehaltes wird in der Regel eine genau gewogene Probe in einem Luft- oder Wasserbade bis zu constant bleibendem Gewichte bei 100° C. getrocknet. Da jedoch bei 100° C. das Pulver schon merkbar nach Schwefel riecht, so dürfte für genaue Analysen ein Austrocknen über Schwefelsäure unter der Luftpumpe mehr zu empfehlen sein.

Zur Bestimmung des Salpeters wird das getrocknete Pulver mit Wasser ausgezogen, das Filtrat zur Trockne verdampft, bis auf 150° C. oder selbst bis zu beginnendem Schmelzen erhitzt, und nach dem Erkalten der Rückstand als Salpeter gewogen. Zu diesem Zwecke zerreibt man das Pulver in einer Reibschale, giebt es sodann auf ein bei 100° C. getrocknetes, gewogenes Filter, und übergiesst es so lange mit warmem, destillirtem Wasser, bis der Salpeter vollständig ausgelaugt ist. Die feine Kohle hat das Bestreben, sich an dem Rande des Filters in die Höhe zu ziehen, weshalb man nie zuviel Wasser auf einmal daraufgiesst. Das Filter mit dem rückbleibenden Gemenge von Kohle und Schwefel wird vorsichtig getrocknet und gewogen, wobei der sich ergebende Gewichtsverlust als Controle der directen Salpeterbestimmung dienen kann. Weniger genau ist die Methode zur Ermittelung des Salpeters, nach der man aus einer bestimmten Menge Pulver (etwa 200 Grm.) mit einer bestimmten Menge Wasser (500 Grm.) auszieht, und in der erhaltenen Lösung den Gehalt an Salpeter durch ein besonders hierfür getheiltes Aräometer (Salpeterwage) direct in Procenten ablesen kann[2]).

---

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXII, S. 259. — [2]) Wiener Akad. Berichte Bd. X, S. 748; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVIII, S. 395; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXII, S. 373.

Der Schwefelgehalt des Pulvers lässt sich auf verschiedene Weise ermitteln. Berzelius empfiehlt die Umwandlung desselben in Schwefelsäure und Bestimmen derselben als schwefelsauren Baryt. Nach demselben übergiesst man 2 bis 3 Grm. Pulver mit concentrirter Salpetersäure, setzt dieser 0,2 bis 0,3 Grm. chlorsaures Kali zu und erhitzt zum schwachen Sieden. So oft der Geruch nach chloriger Säure verschwunden ist, fügt man eine neue Portion chlorsaures Kali zu. Hierbei werden Schwefel und Kohle oxydirt. Die farblose Flüssigkeit wird mit heissem Wasser verdünnt, mit Chlorbarium gefällt, längere Zeit bei einer Temperatur von 100° C. stehen gelassen und dann filtrirt. Die Resultate nach dieser Methode sind zwar sehr genau, doch schliesst sie die gleichzeitig directe Bestimmung der Kohle aus, worauf in neuerer Zeit ein ganz besonderer Werth gelegt wird. Die Bestimmung der Schwefelsäure in der Flüssigkeit durch eine titrirte Lösung von Chlorbarium ist nicht zu empfehlen, weil leicht kleine Mengen von Chlorbarium mit dem schwefelsauren Baryt niederfallen, wodurch der Schwefelgehalt zu hoch ausfällt, während beim Filtriren das Chlorbarium allmälig ausgewaschen wird.

Auch kann man den Schwefel dadurch in Schwefelsäure umwandeln, dass man 1 Thl. Pulver mit dem Zwölffachen einer Mischung von 1 Thl. salpetersaurem und 3 Thln. kohlensaurem Baryt mischt, das Gemenge in eine Verbrennungsröhre bringt, noch eine 3 bis 4 Zoll lange Schicht der Salzmischung beifügt und die Röhre in einem Ofen zur organischen Elementaranalyse stark glüht, wobei die Masse, ohne zu schmelzen, zusammensintert, so dass man sie nachher leicht herausnehmen und mit Salzsäure ausspülen kann. Ist der ganze Inhalt der Röhre in verdünnter Salzsäure unter Erwärmen aufgelöst, so verdünnt man mit Wasser und filtrirt. Aus dem Gewichte des schwefelsauren Baryts berechnet man den Schwefel.

Statt obigen Salzgemenges kann man das Pulver, etwa 1,5 bis 2 Grm., mit gleichen Gewichtstheilen reinem kohlensauren Natron, Salpeter und 8 Grm. abgeknistertem Kochsalz innig mischen und in einem Platintiegel glühen. Hierbei wird ohne Explosion die Kohle zu Kohlensäure, der Schwefel zu Schwefelsäure, welche sich mit den vorhandenen Alkalien verbinden. Die erkaltete Masse wird in Wasser gelöst, mit Salpetersäure angesäuert und die Schwefelsäure mit Chlorbarium gefällt.

Cloëz und Guignet oxydiren den Schwefel durch Kochen des Pulvers oder des in Wasser unlöslichen Rückstandes mit einer concentrirten Lösung von reinem übermangansaurem Kali (das natürlich frei von Schwefelsäure sein muss) bis zur bleibenden violetten Färbung; die Flüssigkeit wird dann mit Salzsäure gekocht zur Lösung von etwas abgeschiedenem Manganoxyd, und dann mit Chlorbarium gefällt.

Um neben dem Schwefel auch die Kohle direct zu bestimmen, hat man folgende Methode: Berzelius erhitzt das trockene Gemenge von Kohle und Schwefel in einer gewogenen zweikugeligen Röhre in einem Strome von trockenem Wasserstoffgas. Hierbei sublimirt der Schwefel und setzt sich in der zweiten Kugel vollständig ab, während die Kohle in der ersten unverbrannt zurückbleibt. Nach dem Erkalten schneidet man die Röhre zwischen den beiden Kugeln durch, wiegt und zieht den Schwefel mittelst Schwefelkohlenstoff oder Schwefelnatrium aus, oder lässt ihn in der Röhre verbrennen, und bestimmt ihn durch

den Gewichtsverlust. Da hierbei stets eine kleine Menge von Schwefel uncondensirt mit dem Wasserstoff entweicht, auch die Bildung von Schwefelkohlenstoff möglich ist, so hat man bei dieser Methode beträchtliche Verluste zu befürchten.

Aus dem durch Auslaugen von Salpeter befreiten Pulver zieht man mit heissem Schwefelammonium den Schwefel aus, nachdem man es vorher mit heissem Wasser angefeuchtet hatte und die Luft durch Bedecken des Trichters mit einer Glasplatte möglichst abhält. Das Filter sammt Kohle wird getrocknet, gewogen, und der Schwefelgehalt aus dem Verluste berechnet. Nach vielen Angaben soll das Ausziehen des Schwefels mit Schwefelkalium oder Schwefelnatrium geschehen; dies ist jedoch nur bei Pulver mit Schwarzkohle anwendbar, da sich ein Theil der Rothkohle in der alkalischen Lösung dieser Salze mit brauner Farbe auflöst. Bolley[1]) benutzt die Löslichkeit des Schwefels in schwefligsauren Alkalien. Der Rückstand von Schwefel und Kohle wird nach dem Trocknen und Wägen mit einer Auflösung von schwefligsaurem Natron im Sieden erhalten, filtrirt, die zurückgebliebene Kohle ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Auch trennt man Schwefel und Kohle mittelst Schwefelkohlenstoff, welcher den Schwefel zwar vollständig auflöst, aber bei seiner grossen Flüchtigkeit, Feuergefährlichkeit und penetrantem Geruch sehr unbequem zu handhaben ist, auch in Folge der zu schnellen Verdunstung meist einen Rückstand von Schwefel in der Kohle oder dem Filter zurücklässt. Marchand[2]) empfahl deshalb zum Ausziehen des Schwefels eine Mischung von absolutem Alkohol und Schwefelkohlenstoff, wodurch indess die lösende Kraft des Schwefelkohlenstoffs sehr vermindert wird. Bromeis fand, dass zu diesem Zweck das gereinigte Stein- oder Braunkohlentheeröl, welches zum grössten Theile aus Benzol besteht und zu sehr billigen Preisen als Beleuchtungsmittel unter den Namen Photogen, Solaröl u. s. w. in den Handel kommt, alle Vortheile des Schwefelkohlenstoffs ohne dessen Nachtheile besitzt. Derselbe befestigt mittelst eines Korkes einen kleinen Trichter luftdicht auf dem Halse eines kleinen Digerirfläschchens, bringt auf den Trichter das ausgelaugte, wohl getrocknete Gemenge von Kohle und Schwefel und übergiesst dieses mit auf 120^0 bis 140^0 C. erhitztem Photogen, und bedeckt alsdann den Trichter mit einer Glasplatte. Bei dieser Temperatur schmilzt der Schwefel und löst sich sofort in dem flüchtigen Oel auf. Nach fünf Minuten lüftet man den Kork der Digerirflasche, wodurch die bis dahin auf dem Filter zurückgehaltene Flüssigkeit in die Flasche abläuft; man spült noch einige Mal etwas Photogen nach, presst das Filter zwsichen Fliesspapier aus und trocknet es bei 100^0 C. im Wasserbade, wo es nach einer halben Stunde jeden Geruch nach Photogen verliert, und wiegt die rückständige Kohle, die vollständig schwefelfrei ist. War das Photogen rectificirt, so kann man ihn durch Abdampfen noch direct daraus bestimmen, sonst muss er aus dem Verluste berechnet werden.

In Hinsicht des Einflusses, welchen der Aggregatzustand und die Zusammensetzung der Kohle auf die Güte des Pulvers übt, ist es häufig von Interesse, durch die Pulveranalyse auch den Aschen-, Sauerstoff- und Wasser-

---

[1]) Schweizerisches Gewerbebl. v. Bolley u. Möllinger 1842, S. 297; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIV, S. 357. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXII, S. 48 u. Bd. XXXVIII, S. 191; Annal. d. Chem. u. Pharm Bd. LX, S. 362.

stoffgehalt der Kohle zu kennen. Zu diesem Zweck glüht man wenigstens 1 Grm. der nach der oben angeführten Methode erhaltenen Pulverkohle so lange in einem Platintiegel, bis sich keine Gewichtsabnahme mehr zeigt. Den Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff ermittelt man darin nach Art der organischen Elementaranalyse, wobei jedoch zu bemerken ist, dass selbst bei Anwendung von nur 0,3 Grm. Kohle man lange Verbrennungsröhren anwenden, und überdies die Verbrennung durch eine schliessliche Entwickelung von Sauerstoff beenden muss. Weltzien[1]) hat sich bemüht, diese Analyse so zu vereinfachen, dass neben Kohlenstoff und Wasserstoff auch noch die Menge des Schwefels dabei bestimmt wird. Er mengt 0,4 Grm. des wohlgetrockneten Pulvers mit Kupferoxyd, füllt das Gemenge in eine lange Verbrennungsröhre, schlägt eine 4 Zoll lange Schicht Kupferdrehspäne vor und beendet die Verbrennung durch Sauerstoffentwickelung. Der grösste Theil des Schwefels wird während der Verbrennung zu Schwefelsäure oxydirt, welche zum Theil mit dem Kali des Salpeters verbunden in der Verbrennungsröhre zurückbleibt oder sich zum Theil mit dem Kupferoxyd zu schwefelsaurem Kupferoxyd verbindet, während ein anderer Theil als schweflige Säure entweicht. Um auch den in dieser Form entweichenden Schwefel zu bestimmen, schaltet er zwischen dem Chlorcalciumrohr und Kaliapparate eine gewogene Röhre mit Bleihyperoxyd ein, wodurch bekanntlich diese als Schwefelsäure mit dem Bleioxyde verbunden zurückgehalten wird. Nach der Verbrennung laugt Weltzien den Inhalt der Verbrennungsröhre aus, säuert das Filtrat mit Salzsäure an und fällt die Schwefelsäure mit Baryt. Bei besseren Pulversorten, die auf 1 Aeq. Schwefel mehr als 1 Aeq. Salpeter enthalten, wird bei der Verbrennung auch noch kohlensaures Kali gebildet, wodurch jedenfalls die Kohlensäurebestimmung mittelst des Kaliapparates zu gering ausfällt. Die Gesammtmenge des Sauerstoffs, Stickstoffs und den Aschengehalt der Kohle bestimmt Weltzien aus dem Verluste, und berechnet deren relatives Verhältniss aus der von Viollette aufgestellten Tabelle (s. S. 314).

Um alle Bestandtheile aus einer Pulvermenge gleichzeitig bestimmen zu können, führt, nach unserer Erfahrung, folgender Gang am sichersten und einfachsten zum Ziele. Aus 2 Grm. Pulver bestimmt man zunächst die hygroskopische Feuchtigkeit, laugt dann den Salpeter mit kochendem Wasser aus, dampft ein und bestimmt den Salpeter somit direct und aus dem Verluste. Das Rückständige übergiesst man auf einem Filter mit einer halben Unze Photogen und wäscht nach dem Ablaufen eine gleiche Menge dieser Flüssigkeit nach, dampft das Filtrat behutsam ein, presst das Filter aus, trocknet bis zur Geruchlosigkeit, und bestimmt auch hierbei den Schwefel direct und aus dem Verluste. Von der Gesammtmenge der zurückgebliebenen Kohle wiegt man behufs der Elementaranalyse 0,3 Grm. ab, während man den dadurch schon gewogenen Rest sammt Filter in dem Platintiegel behufs der Aschenbestimmung einäschert, zieht den bekannten Aschengehalt des Filters ab, und berechnet aus dem gefundenen Verhältniss des Wasserstoffs zum Kohlenstoff die Menge des Sauerstoffs und Stickstoffs der Kohle, deren Summe der Differenz zwischen der angewandten Menge des Pulvers und der direct gefundenen Bestandtheile entsprechen muss.

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XC, S. 129.

Linck hat bei der (S. 305) erwähnten Untersuchung des Württembergischen Kriegspulvers die Anwendung der Filter dadurch vermieden, dass er das zerriebene Pulver in eine kleine, unten ausgezogene Glasröhre, die am verengten Theil einen Asbestpfropf enthielt und in einem Kölbchen durch einen luftdichten Kork befestigt war, zunächst den Schwefel durch Schwefelkohlenstoff auszog. Die Gewichtsabnahme der Röhre nach dem Trocknen sowie die Gewichtszunahme des Kölbchens nach dem Abdestilliren und völligem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs dienten zur Berechnung des Schwefelgehaltes. Hierauf wurde der Rückstand im Röhrchen mit kaltem, später mit warmen Wasser ausgezogen, und hierbei das Kölbchen mit einer Luftpumpe in Verbindung gesetzt, um die Filtration vollkommen in der Gewalt zu haben, also beliebig verzögern und beschleunigen zu können. Auf diese Weise soll es möglich sein, aus 2 Grm. Pulver mit 20 Grm. Wasser den Salpeter vollständig auszuziehen. Durch Eindampfen des Filtrats und Wägung des trockenen Salzes, sowie durch Wägung des kohligen Rückstandes in der Röhre wurde der Salpeter direct und indirect bestimmt. Die Kohle selbst verbrannte Linck in einer Verbrennungsröhre mit chromsaurem Bleioxyd, da die Kohle, wie directe Versuche ergeben, stets eine kleine Menge Schwefel zurückgehalten hatte. Man sieht, dass die von mir angewandte kleine Vorrichtung die Luftpumpe entbehrlich macht, indem es ja nur darauf ankommt, die Filtration zu verlangsamen; auch kann der Trichter, falls man das praktischer finden sollte, durch ein kleines Trichterrohr ersetzt sowie durch einen Asbestpfropf verschlossen werden. *Bs.*

Schiesspulver, weisses. Augendre[1]) hat vorgeschlagen, ein Schiesspulver welches nicht abfärbt durch Mischen von 1 Thl. krystallisirtem Ferrocyankalium, 2 Thln. chlorsaurem Kali und 2 Thln. weissem Zucker darzustellen. Dieses Pulver entzündet sich leicht in Berührung mit glühenden Körpern, explodirt auch durch den Stoss von Metall auf Metall, aber nicht von Metall auf Holz, oder durch Reibung zwischen polirten Körpern. Es soll in gekörntem Zustande wie als Mehlpulver gleiche Wirkung haben, mit grösserer Flamme verbrennen als gewöhnliches Schiesspulver, und weniger Rückstand lassen als dieses. Es ist unveränderlich an der Luft und lässt sich jeden Augenblick durch Mischen der Bestandtheile rasch darstellen, da diese nicht so innig gemengt zu sein brauchen, wie die des gewöhnlichen Schiesspulvers. Dieses Pulver ist aber jedenfalls theurer als das gewöhnliche, leichter entzündlich als dieses, und dadurch gefährlicher, und wegen seiner oxydirenden Wirkung wäre es nur bei Bronzegeschützen und bei hohlen Wurfgeschossen anwendbar, nicht aber bei eisernen Läufen. An eine allgemeinere Anwendung ist nicht zu denken. *Fe.*

Schiffsleim, Marineleim, *Glue marine*, s. unter Kitte (Bd. IV, S. 363).

Schiffspech, *Pix navalis*; s. d. Art. Pech Bd. VI, S. 101, und Pinusharz Bd. VI, S. 521.

---

[1]) Compt. rend. de l'acad. T. XXX, p. 179.

Schilddrüse, *Glandula thyreoidea*[1]). Die Schilddrüse in der vorderen Hals- oder Laryngotrachealgegend gelegen, besteht aus zwei ovalen und abgeplatteten Lappen, deren Vereinigung in der Mittellinie des Halses, etwas unter dem Ringknorpel stattfindet, sie ist von einer fibrösen Hülle umgeben, und besteht aus Bindegewebe, dessen Bündel dicht aneinander liegen und von zahlreichen elastischen Fasern begleitet werden. Das Bindegewebe der Hülle setzt sich in die Substanz der Drüse fort, und umgiebt hier die einzelnen Drüsenkörner, aus welchen die ganze Drüse besteht.

Ueber die chemische Zusammensetzung der Schilddrüse besitzen wir mehrere Angaben. Frommherz und Guggert fanden darin Fett, Fibrin, Caseïn, viel Albumin, Schleim, Extractivstoffe und die gewöhnlichen anorganischen Salze. Der Fibrin- und Caseïngehalt muss aber bei der gegenwärtigen Entwickelung der Wissenschaft sehr problematisch erscheinen. Frerichs und Städeler fanden in der Schilddrüse des Ochsen Leucin, v. Gorup-Besanez wies darin ebenfalls Leucin nach, ausserdem aber noch Bernsteinsäure, deren Identität ausser ihrem allgemeinen Verhalten auch noch durch eine Atomgewichtsbestimmung constatirt wurde, und Scherer's Hypoxanthin. Letzterer Stoff aber könnte, nach Strecker's Untersuchung über das Sarkin, entweder dieses oder ein Gemenge von Sarkin mit Xanthin sein, während nach Scherer Strecker's Sarkin mit Hypoxanthin identisch, und ein allgemeiner Bestandtheil des thierischen Organismus wäre. Virchow fand endlich in der Schilddrüse eine Substanz, welche er Myelin nennt, und für identisch mit dem Nervenmarke hält, auch solle sie eine gewisse Aehnlichkeit mit der Cerebrinsäure zeigen. Sie ist zähflüssig, nimmt Formen an, die aufs Täuschendste Nervenröhren gleichen, ist in heissem Alkohol leicht löslich, scheidet sich aus diesem beim Erkalten aus, quillt in Wasser wie Stärkemehl auf, nimmt dabei die erwähnten Formen an, schrumpft aber auf Zusatz concentrirter Salzlösungen wieder ein, Aether, Chloroform, Terpentinöl lösen das Myelin mit Leichtigkeit, schwache Säuren und Alkalien zeigen eine geringe Einwirkung. Starke Alkalien machen die Substanz etwas einschrumpfen, starke Säuren machen sie aufquellen und zerstören sie, endlich Chromsäure macht sie gelb und spröde, concentrirte Schwefelsäure färbt sie roth, zuweilen violett. *G.-B.*

Schilderblau, Kastenblau, *Bleu d'application*, heisst eine zum Decken benutzte Farbe, die reducirten Indigo enthält, und daher erst an der Luft blau wird. Man stellt die Lösung dieser Farbe dar durch Reduciren und Lösen von Indigo mit rothem Schwefelarsen und Kali, oder Zinnchlorür und Kali, oder mit Zucker und Kali. Die grüngelbe Farbe oxydirt sich an der Luft schnell, und wird daher in eigenen Kasten aufbewahrt und mit einem Drahtnetz oder feinem Siebboden bedeckt, durch dessen Maschen beim Aufsetzen der Druckform hinrei-

[1]) Literatur: Frommherz und Guggert, Schweigg. Journ. Bd. L, S. 290. — Frerichs und Städeler, Verhandl. d. naturf. Gesellsch. in Zürich, Bd. III. S. 445, Bd. IV, S. 13; Müller's Arch. 1854, S. 383; Deutsche Klinik Nr. 31, 1855. — v. Gorup-Besanez, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVIII, S. 1. — Scherer, ebendas. Bd. CVII, S. 314. — Strecker, ibid. Bd. CVIII, S. 140. — Virchow, Arch. f. path. Anat. Bd. VI, S. 562.

chend Farbe durchdringt. Die rasch aufgedruckte Farbe dringt in die Faser und oxydirt sich dann sogleich an der Luft.

Früher ward die Farbe allein mit dem Pinsel aufgetragen, daher als *bleu de pinçeau*, *pencil blue* bezeichnet. *Fe.*

Schildkröte. Die in zwei Säcken zwischen dem Peritonäum und den Eingeweiden der *Testudo indica* enthaltene Flüssigkeit enthielt nach Lassaigne und Boissel[1]) Harnstoff, Harnsäure, Eiweiss, Chlorammonium, Chlornatrium und Chlorkalium, schwefelsaures Kali und Natron, kohlensauren und phosphorsauren Kalk. Der in der Harnblase einer *Testudo tabulata* enthaltene Harn, nachdem das Thier einige Monate gehungert hatte, war trübe wie Eiter und gelblich, enthielt 1,7 Proc. Harnsäure, 0,6 Harnstoff, etwas fettes Oel, Kieselsäure, phosphorsaure Salze u. s. w. (Marchand[2]). Müller und Magnus[3]) fanden im Harn von *Testudo nigra* viel Harnstoff, aber keine Harnsäure, die jedoch von Marchand, wie von Davy, Vauquelin, Stoltze u. A. als im Schildkrötenharn sich findend angegeben wird. Schiff[4]) fand in dem neutralen Harn von *Testudo tabulata*, von 1,010 specif. Gewicht, 1,53 Harnstoff, ausserdem Harnsäure, Hippursäure, Salzsäure, Schwefelsäure, Spuren Phosphorsäure, an Basen Kalk, Magnesia und Alkalien. Der Harn eines zweiten Thieres gleicher Art hatte ein specif. Gewicht von 1,012, er hinterliess bei 100° C. 3,3 Proc. Rückstand, und darin 41 Proc. Asche.

Link[5]) erhielt aus dem Fett einer Seeschildkröte Glycerin, Margarinsäure, Oelsäure und eine geringe Menge von flüchtigen Säuren, dagegen keine Stearinsäure.

In Guyana erhält man aus Schildkröteneiern ein zur Bereitung von Speisen verwendetes Oel. *Fe.*

Schildpatt, *Ecaille*, *Tortoise-shell*, nennt man die äusseren hornartigen Bekleidungen, welche die oberen Schalen der Schildkröte bedecken. Bei vielen Arten dieser Thiere ist die Bedeckung zu dünn, als dass sie sich zu technischen Zwecken gut eignete; bei anderen aber, namentlich *Testudo imbricata*, findet man auf dem ihren Rücken bedeckenden knochigen Schilde dreizehn leicht lösbare, $^1/_8$ bis $^1/_4$ Zoll dicke Schildpatten. Bei Thieren von 150 Pfund Gewicht und darüber sind vier Blätter nur wenig gewölbt, etwa 1 Fuss lang und über $^1/_2$ Fuss breit; ausserdem sind vier andere wenig gewölbte kleinere und fünf bedeutend grössere, aber stärker gewölbte vorhanden; die Blätter wiegen zusammen von kleineren Exemplaren etwa 3 bis 4 Pfund, von sehr grossen 7 bis 8 Pfund. Die obere gewölbte Seite zeigt sich nach der Verarbeitung immer weit schöner gezeichnet als die untere.

Guyana, Westindien und die Kapverdischen Inseln, theilweise auch die Moluccen, liefern viel Schildpatt. Das Schildpatt ist gewöhnlich gefleckt, einige Stellen sind horngelb bis dunkel weingelb, andere rothbraun, andere dunkelbraun, doch kommen mitunter, obwohl selten, Platten vor, die fast ganz gelb sind. Auch in Betreff der Durchsichtigkeit sind nicht alle Stellen gleich, manche trübe, andere glashell.

Völker[6]) hat das Schildpatt der gewöhnlichen Landschildkröte,

---

[1]) Journ. de pharm. 1821. T. VII, p. 381. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXIV, S. 244. — [3]) Müller's Archiv 1835, S. 214. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXI, S. 368. — [5]) Proceed. of the amer. Assoc. for adv. of sc. Second meet. Cambridge 1849, p. 384. — [6]) Pharm. Centralbl. 1847, S. 577 ff.

Testudo tabulata, untersucht. Die weissen Stellen, bei 100° C. getrocknet, hinterliessen 0,23 bis 0,27 Proc. Asche, die dunkeln 0,34 bis 0,35 Proc. Diese bestand aus Chlornatrium, schwefelsaurer Magnesia, kohlensaurem Kalk und Magnesia, phosphorsaurem Kalk, Eisenoxyd und Kieselerde. Die Analyse der organischen Substanz, nach Abzug des Aschengehaltes, gab für braunes und weisses, sowie für weisses Seeschildpatt dieselben Verhältnisse der einfachen Bestandtheile 54,1 Proc. Kohlenstoff, 6,4 Proc. Wasserstoff, 14,8 Proc. Stickstoff, 22,7 Proc. Sauerstoff und 2 Proc. Schwefel, bei dem Seeschildpatt 3 Proc. Schwefel. Auch Bibra[1]) fand darin 2 Proc. Schwefel.

Aether und Alkohol ziehen fettartige Materien aus dem Schildpatt aus. Beim Kochen mit Wasser entwickelt das Schildpatt etwas Schwefelwasserstoff, und eine geringe Menge extractartige Materie wird gelöst, welche durch Gerbsäure und Metallsalze gefällt wird, jedoch wahrscheinlich kein Leim ist. Selbst das Kochen unter hohem Druck verändert diese Erscheinung nicht wesentlich. Setzt man dem Wasser 1 Proc. kaustisches Kali zu, so löst sich bei 70° bis 80° C. das Schildpatt mit Hinterlassung der Häute in ihrer ursprünglichen Anordnung, nachdem es zuerst stark aufschwillt. Bei 2 Proc. Kaligehalt der Flüssigkeit wird es schneller gelöst, aber unter Ammoniakentwickelung. Concentrirtere Kalilauge löst es schwieriger auf. Verdünnte Schwefelsäure wirkt in der Kälte nicht darauf ein, beim Kochen aber verwandelt sie es in eine schleimige Masse; concentrirte löst es bei gewöhnlicher Temperatur schon auf. Salzsäure soll ähnlich darauf einwirken, Salpetersäure aber zersetzt es und bildet beim Kochen Oxalsäure. Concentrirte Essigsäure löst geraspeltes Schildpatt in zwölf Stunden theilweise auf, bei wiederholter Behandlung löst sich die anfangs rückständige Gallerte fast vollständig.

In seinen physikalischen Eigenschaften ist das Schildpatt auch dem Horn ähnlich. Es ist spröder, aber doch etwas biegsam. In kochendem Wasser oder über Kohlenfeuer wird es sehr biegsam, und frische Schnittflächen lassen sich bei dieser Temperatur unter einigem Druck vollständig vereinigen, schweissen, gewöhnlich sagt man löthen. Füllt man messingene Formen mit reinen Dreh- oder Feilspähnen, schraubt sie, während sie sich in heissem Wasser befinden, allmälig recht fest auf einander, so vereinigen sie sich, ohne jedoch ein schönes, durchsichtiges Material zu liefern. Es soll dabei nützlich sein, die Spähne zu befeuchten[2]). Wie die in Paris angefertigten schön durchsichtigen, rein gelben Dosen und Kämme dargestellt werden, ist nicht veröffentlicht.

Das Zusammenschweissen ist sehr leicht. Man hat nur darauf zu sehen, dass die zu verbindenden Flächen genau aufeinanderpassen, ganz rein, und selbst nicht mit dem Finger berührt sind, dann hält man dieselben einen Augenblick über Wasserdampf, dass sie sich befeuchten, schlägt um die zu verbindende Stelle vier- bis sechsfach feines Löschpapier, besser Baumwollenzeug, welches befeuchtet aber nicht nass ist, und klemmt es zwischen eine eiserne Zange mit starken Backen, häufig sind letztere von Messing und beweglich, und so eingerichtet, dass sie

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVI, S. 289. — [2]) Gill, Dingl. polyt. Journ. Bd. XXVII, S. 370. — Burnig, ebend. Bd. CXXXV, S. 158 und Pflüger, ebend. Bd. CXVIII, S. 296; Prechtl's Encyclop. Bd. VII, S. 581.

parallel gegen einander drücken, die Zange muss so stark erhitzt werden, dass sie feines Schreibpapier eben noch etwas gelb färbt. Man kann auch das eine der zusammenzufügenden Stücke durch einen Sägenschnitt spalten, das andere keilförmig zuschärfen, in das gespaltene Stück einschieben und beide dann durch Erwärmen zwischen der Zange vereinigen. Es ist diese Verbindungsart sehr dauerhaft, aber es gelingt selten, dass die Stelle ganz durchsichtig bleibt.

Aus dem Vorherstehenden ist ersichtlich, dass man die gebogenen Schilder durch allmäliges Pressen zwischen erwärmten Platten sehr leicht gerade richten kann. Sind die Platten sauber vorgerichtet und presst man sie zwischen polirten Platten, so nehmen sie schon Glanz an; sind Gravirungen vorhanden, so füllen diese sich leicht aus, und alle Biegungen und Formen sind leicht zu erhalten. Das Einlegen von Metallstäbchen und Blättchen geschieht durch Einpressen derselben in das durch Wärme erweichte Schildpatt.

Man polirt das Schildpatt, nachdem entweder die Pressung zwischen polirten Platten vorgenommen oder die Flächen mit dem Schabemesser geschlichtet sind, zuerst nass mit Holzkohlenpulver, feinem Bimsstein und geschlämmtem Trippel, zuletzt mit diesen Pulvern im trockenen Zustande am schnellsten, indem man dieselben auf eine an der Drehbank umlaufende, mit Wollentuch überzogene Holzscheibe aufträgt. Alles Fett ist dabei zu vermeiden.

Aus Horn dargestellten Gegenständen sucht man das Ansehen von Schildpatt zu geben, indem man nur solche von hellem, blassem Horn wählt, und nachdem sie mit Bimsstein geschliffen, taucht man sie einige Augenblicke in warme verdünnte Salpetersäure, darauf ebenso lange in kaltes Wasser, trocknet sie sorgfältig ab und lässt austrocknen; dann bestreicht man sie, wenn die Färbung eine gleichmässige werden soll, ganz, wenn sie die braunen Flecken des Schildpatts nachahmen soll, stellenweise mit einem Brei, den man erhält, wenn man gleiche Theile gebrannten Kalk, Potasche, Colcothar und Graphit mit Wasser anrührt. Man lässt das Arbeitsstück ein bis zwei Stunden liegen, je nachdem eine dunklere oder hellere Farbe verlangt wird; darauf entfernt man die Farbe mit einem Holzspatel, wäscht gut in kaltem Wasser, lässt acht bis zwölf Stunden trocknen und polirt zuletzt mit zerfallenem Kalk.

Nach einer anderen Vorschrift vermischt man 5 Thle. Kalk, die man durch Besprengen mit Wasser zu Pulver zerfallen lässt, mit 2 Thln. Mennige und rührt diese Pulver mit nicht zu concentrirter Lauge zu einen Brei an, der, wie vorher beschrieben, benutzt wird.

Auch kann man durch Lösungen von salpetersaurem Quecksilberoxyd braune Flecken[1]), durch Goldchlorid rothbraune, durch nicht zu verdünnte Lösung von Höllenstein schwarze Flecken auf Horn hervorbringen, am besten, indem man ausgewaschenen Thon, der kalkfrei sein muss, oder sonst ein unwirksames Pulver damit zu einem Brei anrührt. Durch heissen Alkohol von Fett befreites Horn wird von starker Salzsäure violett und blau gefärbt, durch Ammoniak geht diese Farbe in Orange über. *V.*

Schilfglaserz, Schilferz, Schilfglanzerz, Freieslebenit, Staurotyper Basitomglanz, Peritomer Antimonglanz, *Sul-*

[1]) Wagner, Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXX, S. 420.

phuret of Silver and Antimony, Argent sulfuré antimonifère et cupifère, klinorhombisch krystallisirend, vorherrschend schilfartige prismatische Krystalle bildend, auch derb und eingesprengt vorkommend; dunkelbleigrau ins Stahlgraue, stahlgrau anlaufend, metallisch glänzend, undurchsichtig; Strich grau, Härte = 2,0 bis 2,5, wenig spröde, specif. Gewicht = 6,19 bis 6,38. Nach den Analysen von Wöhler[1]) und Escosura[2]) $5 RS . 2 SbS_3$ (RS = PbS und AgS). Das specif. Gewicht des spanischen (von der Grube Santa-Cecilia bei Hiendelencina) wurde von Escosura = 5,6 bis 5,7 angegeben. Vor dem Löthrohre ist es auf Kohle schmelzbar, giebt Antimon- und Bleioxydbeschlag und zuletzt ein Silberkorn. Ausser in Spanien findet es sich bei Freiberg in Sachsen, angeblich auch bei Ratiborschitz in Böhmen und bei Kapnik in Siebenbürgen. *K.*

Schillerfels wird als Gebirgsart das Gemenge des Serpentin mit Bastit von der Baste auf dem Brockengebirge genannt, welches durch den eingewachsenen Bastit schillernde Partien zeigt. Auch findet man den Hypersthenit und Gabbro bisweilen so genannt, wenn die augitischen Gemengtheile schillern. *K.*

Schillerquarz, auch Katzenauge genannt, ist eine Varietät des Quarzes, welche einen schwachen, schillernden Lichtschein zeigt, der durch convexes Schleifen erhöht wird. Als Ursache des Schillerns finden sich zahlreiche eingewachsene parallele Krystallfasern von sogenanntem Asbest, doch kann auch faseriger Quarz an sich das Schillern zeigen. *K.*

Schillerspath, Schillerstein s. Bastit (s. 2. Aufl. Bd. II. 1, S. 756). Hierbei ist zu bemerken, dass die Namen Schillerspath und Schillerstein, zunächst auf das Schillern auf den Spaltungflächen hindeutend, öfterer gebraucht werden, um gewisse zum Theil veränderte Augite und Amphibole zu bezeichnen, welche durch beginnende chemische Umänderung und theilweise Umlagerung der kleinsten Theilchen auf den deutlichen Spaltungsflächen schillern, zum Theil mit eigenen grauen gelben oder braunen Farben, wie die Diallage und Diaklasit genannten Abänderungen des Augit, der Bronzit, der Hypersthen und Anthophyllit, so dass diese auf den Schiller hinweisenden Namen nicht als Speciesnamen gelten können, und auch oft nur gebraucht werden, um bei mangelhafter Kenntniss der Species das Mineral trivial zu bezeichnen. *K.*

Schillerstoff, Polychrom nennt Raab wegen der dadurch hervorgebrachten Erscheinung den später als Aesculin bezeichneten Stoff (s. d. 1. Aufl. Bd. I, S. 196). Nach neueren Untersuchungen von Rochleder[3]) ist die Formel des Aesculins nicht, wie er früher annahm, $C_{42}H_{24}O_{26}$, sondern $C_{60}H_{33}O_{37}$; er erhielt im Mittel bei der Zersetzung mit Säuren nur 52,4 Proc. Zucker, statt früher 70,7 Proc. Die Formel des Aesculetins ist auch jetzt zu $C_{18}H_6O_8$ gefunden.

Wird Aesculin mit Barytwasser gekocht, so spaltet es sich ähnlich

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. XLVI, S. 157. — [2]) Sillim Amer. Journ. T. XXIV, p. 119.
[3]) Sitzungsber. der Wien. Akad. Bd. XX, S. 351; Journ. für prakt. Chem. Bd. LXIX, S. 211; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1856, S. 678.

wie durch Säure, nur wird der abgeschiedene Zucker natürlich sogleich weiter zersetzt, und das Aesculetin geht unter Aufnahme von Wasser in Aesculetinsäure, $HO . C_{18} H_{11} O_{13}$, über, welche Säure nicht mit der Aesculinsäure (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 200) verwechselt werden darf.
Fe.

Schimmel[1]). Unter der Bezeichnung Schimmel versteht man bekanntlich Pflanzen auf der niedrigsten Stufe der Organisation aus der Familie der *Hyphomycetes* (Fadenpilze), welche auf in Zersetzung begriffenen organischen Substanzen der verschiedensten Art unter bestimmten Verhältnissen, namentlich gern an feuchten und dunkeln Orten erzeugt werden. Sie sind in etwa 500 Arten und 50 bis 60 Gattungen über die ganze Erde verbreitet, und stellen, auf einem meist flockigen Lager ihren Ursprung nehmend, einfache oder verästelte Fäden dar, welche aus einer oder mehreren aneinander gereihten Zellen bestehen. Ihre Fortpflanzung geschieht durch Sporen. An den Schimmelbildungen der Kartoffel ist es nachgewiesen, dass sie immer nur von aussen in das Gewebe gelangen und in selbem ihre Nahrung finden. Durch Jod und Schwefelsäure werden die Zellen der meisten Schimmelpilze nicht blau gefärbt. Viele Arten wachsen auf lebenden Pflanzen, einige aber auch auf animalischem Boden (Favus des Kopfgrindes, *Tinea favosa*, Schönlein und Remak). Die verdünnten wässerigen Lösungen gewisser organischer Verbindungen sind zur Zersetzung unter Schimmelbildung besonders geneigt, so Lösungen organischer Säuren und ihrer Ammoniaksalze: Weinsäure, Citronensäure, Aepfelsäure u. s. w., Lösungen von Zucker oder Gummi, Stärkekleister und viele andere Stoffe.

Die sogenannte Essigmutter, Mycoderma (Pers.) oder Hygrocrocis ist eine Schimmelpflanze, die sich im Essig, aber namentlich dann besonders gerne bildet, wenn derselbe noch stickstoffhaltige Substanzen enthält; auch bildet sie sich in schwachem Essig leichter als in starkem. Es ist ferner ausgemacht, dass die Substanz der Essigmutter aus den Bestandtheilen der Essigsäure selbst entsteht, und dass dabei die Stärke des Essigs in dem Grade abnimmt, als sich die Quantität der Essigmutter vermehrt.

Vollständig gereinigt stellt sie eine geruch- und geschmacklose weisse dünne häutige Masse dar, die bei der trockenen Destillation ammoniakalische Producte giebt, und ohne Aschenrückstand verbrennt.

Starke Mineralsäuren bewirken in der Kälte keine Lösung, concentrirte Essigsäure und kaustisches Kali ziehen einen Körper aus, der stickstoffhaltig ist, während ein stickstofffreier zurückbleibt.

Mulder, von dem die Untersuchung der Essigmutter herrührt, hält ersteren für einen Proteïnkörper, letzteren für Cellulose. Die gereinigte Substanz aus Weinessig, worin Johannisbeeren und Gurken eingemacht waren, gab Mulder bei der Elementaranalyse: Kohlenstoff 46,7 — 46,9, Wasserstoff 6,5 — 6,5, Stickstoff 3,9, Sauerstoff 42,1.

Nach Beobachtungen von H. Schröder und v. Dusch tritt bei den meisten organischen schimmelfähigen Substanzen, unter Anderem

[1]) Literatur: H. Schröder und v. Dusch, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIX, S. 232. — H. Schröder ibid. Bd. CIX, S. 38. — Mulder, Analyse von Schimmel, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLVI, S. 207.

bei Blut, Faserstoff, Albumin, Caseïn, Molken, Milchzucker, Krümelzucker und Rohrzucker, Stärkekleister und Harn, niemals Schimmelbildung ein, wenn man dieselben bis zum Kochen erhitzt und zwar in einem Kolben, und dann letzteren noch heiss mit Baumwolle lose verpfropft. Nach Monaten und Jahren waren dann obige Substanzen noch unverändert. Fleisch, Fleischbrühe, Eigelb und Milch machen eine Ausnahme, insofern sie sich nicht gut erhalten, aber auch hier tritt niemals Schimmelbildung ein. Durch diese Beobachtungen ist es ausser Zweifel gesetzt, dass Schimmelbildung überhaupt nur durch aus der Luft zugeführte Keime oder Sporen stattfindet, und dass diese durch Baumwolle zurückgehalten werden können. *G.-B.*

Schlacken, *laitiers, scories, slags.* Bei verschiedenen metallurgischen Processen werden die dem Metall beigemengten Unreinigkeiten und fremdartigen Substanzen in schmelzbare Verbindungen übergeführt, nöthigenfalls durch passende Zusätze oder „Zuschläge", und die mehr oder weniger vollständig geschmolzenen Verbindungen, die sich von dem Metall oder den Metallverbindungen abscheiden, heissen dann Schlacken. Es sind sehr häufig Silicate, zum Theil amorph, zum Theil krystallinisch, von verschiedener Zusammensetzung, je nach dem stattfindenden Process, den in den Erzen enthaltenen Bestandtheilen u. s. w. (s. bei den einzelnen Metallen, Blei, Eisen u. s. w.).

Schlackenkobalt s. Erdkobalt.

Schlämmen. Wie man sich bei specifisch leichten Körpern, um die gröberen Theile von den feineren zu scheiden, des Mittels bedient, die in der Luft am längsten schwebend bleibenden getrennt aufzufangen (s. Art. Pulverisiren, Bd. VI, S. 689), so suspendirt man in tropfbaren Flüssigkeiten, gewöhnlich in Wasser, die specifisch schwereren, lässt die trübe Flüssigkeit einige Zeit stehen, und nachdem die gröberen Theile sich zu Boden gesenkt, trennt man davon die überstehende Flüssigkeit, in der die feinsten Theile noch schwimmen. Allmälig setzen sich bei völliger Ruhe auch diese in dem neuen Gefässe zu Boden, oder man sammelt sie durch Filtriren, was jedoch selten empfehlenswerth erscheint, da die trocknenden Massen fest an dem Filter hängen und eine Einmischung von Papierfasern nicht leicht vermieden wird. Die Flüssigkeit, welche zum Schlämmen dient, darf natürlich keine auflösende Wirkung auf das zu schlämmende Pulver äussern.

Das raschere Absetzen der gröberen Theile hängt davon ab, dass die Geschwindigkeit, mit welcher ein Körper sich in einer Flüssigkeit senkt, bedingt wird durch die Grösse des Wiederstandes, welche das darunter befindliche Wasser ihm entgegensetzt, einerseits, und andererseits durch die Kraft, mit der er sich zu senken strebt. Wenn zwei kleine Kugeln in Wasser geworfen werden, wovon die grössere den doppelten Durchmesser wie die kleinere besitzt, so drückt die letztere, da die Querschnitte sich wie die Quadrate der Durchmesser verhalten, zwar auf viermal soviel Wassertheilchen, welche zur Seite geschoben werden müssen, um das Sinken der Kugel zu gestatten; aber die Gewichte beider Kugeln von gleicher Substanz, also von gleicher Dichtigkeit, verhalten sich wie die Cubikzahlen der Durchmesser; die grössere ist daher achtmal schwerer als die kleine und besitzt somit

verhältnissmässig mehr Kraft zur Ueberwindung des Widerstandes der Flüssigkeit als die kleinere Kugel, daher der raschere Fall der ersteren.

Für Analysen mancher Mineralien ist es unbedingt nothwendig, die möglichst feinste Vertheilung derselben zu erzielen, weil sie sonst durch die anzuwendenden Agentien nur unvollständig zersetzt werden. In solchen Fällen pflegt man das fein zerriebene Pulver in einem Becherglase, welches man nicht höher als soweit die Wände senkrecht sind anfüllen darf, mit Wasser anzurühren, eine kurze Zeit stehen zu lassen, den oberen Theil der Flüssigkeit abzugiessen und so lange der Ruhe zu überlassen, bis sich alle Theile des Minerals gesetzt haben. Man schüttet hierauf das klare Wasser weg und bringt den dicken Brei in eine flache Schale, um ihn leicht trocknen und dann im trockenen Zustande wieder zerreiben zu können. Letzteres ist meistens sehr leicht zu bewerkstelligen, bisweilen jedoch vereinigt sich das geschlämmte Pulver auch wieder so fest, dass es eines längeren Reibens bedarf, um die einzelnen Theilchen wieder von einander zu trennen. Man muss eine genügende Menge Flüssigkeit anwenden, so dass nicht nur ein dünner Brei entsteht, wo die Pulvertheilchen beim Niedersinken einander zu viel berühren, die grösseren aufgehalten, die kleineren mit niedergedrückt werden. Manche Pulver netzen sich schlecht durch Wasser, man wendet dann bisweilen Spiritus als Schlämmflüssigkeit an. Häufig rührt das unvollständige Nasswerden nur von anhängender Luft her. In solchen Fällen genügt es, wenn man den Körper nicht trocken, sondern nass zerreibt, wodurch man überdies gewöhnlich ein feineres Pulver erzielt. Den erhaltenen dicken Brei verdünnt man dann leicht mit genügend Wasser. Auch durch Kochen des Pulvers in Wasser gelingt es oft besser, alle Luft zu entfernen, welche sonst gröbere Pulvertheilchen suspendirt erhalten kann. Hüten muss man sich aber, mit Wasser, welches lange an der Luft gestanden oder Kohlensäure enthält, zu schlämmen. Die Luft entwickelt sich, sobald der pulverförmige Körper hineingebracht wird, und kann das Absetzen sehr erschweren und grobe Stückchen suspendirt erhalten. Für sehr sorgfältiges Schlämmen ist daher nur frisch gekochtes, destillirtes Wasser anzuwenden. Einen merkwürdigen Einfluss übt in vielen Fällen selbst ein sehr geringer Gehalt an aufgelösten Substanzen. Es soll nicht geltend gemacht werden, dass Regenwasser und vieles Flusswasser im Sommer namentlich oft durch organische Substanzen eine schleimige Beschaffenheit annehmen und dann zum Schlämmen ganz ungeeignet sind, sondern dass klares, kalk- oder gipshaltiges Wasser häufig das Senken der Pulvertheilchen viel rascher gestatten, als reines, destillirtes Wasser, dass aber die aus letzterem abgesetzten Pulvertheile sehr dicht zusammengelagert sind, eine steife Masse unter dem Wasser bilden, während die schnell aus Brunnenwasser niedergefallenen selbst nach viel längerer Zeit noch einen flüssigen Brei darstellen. Setzt man dem destillirten Wasser etwas Kalkwasser oder Gipslösung zu, so setzen sich die Pulvertheilchen schneller, aber nicht mehr so fest ab. Diese Erscheinung beobachtet man z.B. in Ultramarinfabriken, und kann sie mit etwas Ultramarin jeder Zeit zur Anschauung bringen. Der aus destillirtem Wasser sich absetzende Ultramarin setzt sich ausserordentlich langsam, aber so fest, dass man nach drei Stunden den Absatz mit einem Glasstab nur schwer aufrühren kann; in den Fabriken pflegt der

Absatz so fest zu werden, dass er sich mit der Schaufel nicht mehr wohl herausnehmen lässt, sondern erst losgestochen oder gehauen werden muss, während der Absatz aus mit $1/4$ seines Volumens Gips- oder Kalklösung versetztem Wasser dem Umrühren mit dem Glasstabe kaum einen fühlbaren Widerstand nach 6 Stunden entgegensetzt. Der feinste Ultramarin setzt sich fast vollständig in einer halben Stunde aus Kalkwasser ab, aus destillirtem viel unvollständiger, selbst nach Verlauf einer Stunde und mehr Zeit.

Sowohl das Ausgiessen der trüben Flüssigkeit, aus der sich die groben Theile abgesetzt haben, sowie die Methode, bei grösseren Gefässen in der Seitenwand in verschiedenen Höhen angebrachte Zapfen zu ziehen und dadurch die Flüssigkeit in die Gefässe ablaufen zu lassen, in denen sich die feinsten Theilchen absetzen sollen, ist sehr unvollkommen. Es ist dabei nicht zu vermeiden, dass etwas Aufrühren stattfindet. Ausserdem pflegen gröbere Pulvertheilchen an den Wandungen der Gefässe anzuhaften, selbst wenn jene senkrecht gestellt sind oder gar nach obenhin etwas konisch zusammenlaufen, was das Beste ist, jedoch leicht die Reinigung der Gefässe erschwert. Nicht umständlicher und weit besseren Erfolg sichernd ist die Anwendung geeigneter Heber von nicht zu grossen Dimensionen, damit durch die Schnelligkeit des Abflusses kein Aufrühren veranlasst wird, und die an den Wandungen haftenden Theilchen nicht abgerissen werden, sofern dies aber geschieht, Zeit behalten, sich zu senken. Dies wird Alles am besten erreicht, wenn man Heber von beistehender Form (Fig. 42 und 43) anwendet, welche von obenher saugen und keinen raschen Strom veranlassen, wenn man das in die Flüssigkeit tauchende Ende nur in dem Maasse, als die Entfernung der Flüssigkeit es nöthig macht, tiefer in das Gefäss senkt. Diese Heber veranlassen nie ein Aufrühren des Bodensatzes, selbst, wenn man versäumt, sie zu senken, bevor die Flüssigkeit bis zu ihrer Oeffnung abgelaufen ist, weil keine Luft eintreten und daher keine Flüssigkeit zurücklaufen kann; sowie sie wieder tiefer tauchen, beginnen sie daher von Neuem zu laufen, ohne dass man nöthig hat, sie zu füllen oder anzusaugen. Aus Blei-, Kupfer-, Guttapercharöhren lassen sie sich leicht herstellen. Holzrahmen können denselben bei grossen Dimensionen Steifigkeit ertheilen, selbst ganz aus Holz lassen sie sich mit quadratischem Querschnitt leicht herstellen. Man wärmt die zugeschnittenen Bretter an, bestreicht sie mit dickgekochtem Theer und heftet sie durch Holznagel zusammen. Dann bestreicht man sie auch äusserlich mit Theer und überzieht sie mit Leinwand, die man nochmals mit Theerpech be-

Fig. 42.

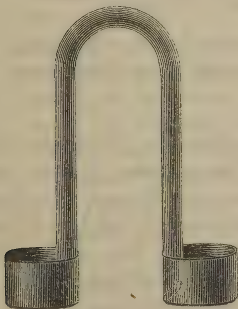


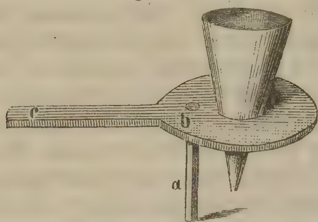
Fig. 43.



streicht. Solche Heber sind sehr haltbar, selbst in kupferhaltigen Laugen, wo kaum ein anderes Material anwendbar ist.

Um das Austrocknen der abgesetzten Schlammmassen zu befördern, pflegt man dieselben entweder auf feinem Papier oder Leinen zu sammeln und mit diesen auf poröse Thonplatten, Dachziegel, sogenannte Biberschwänze, gegossene, scharf getrocknete Gypsplatten zu legen, oder man bringt sie wohl auch direct auf diese Körper, welche das Wasser aufsaugen, und schabt nach dem Abtrocknen die Berührungsfläche rein. Oder man setzt den dicken Brei in einen Trichter von beistehender Form (Fig. 44), welcher eine enge Oeffnung hat, und in einem Brett festsitzt, was einen Aufsatzstift *a* hat. Durch sachtes Aufstossen desselben fällt jedesmal ein kleines kegelförmiges Häufchen heraus auf eine unterliegende Platte oder auf Papier u. s. w. Die durch die Vertheilung in so viele kleine Häufchen sehr vergrösserte Oberfläche befördert das Trocknen ausserordentlich.

Fig. 44.



Die in der Technik üblichen Schlämmverfahren sind bei den betreffenden Artikeln nachzusehen, so besonders für Thon u. s. w.

V.

Schlagende Wetter oder feuriger Schwaden nennt der Bergmann das in den Steinkohlengruben vorkommende explosible Gemenge von Grubengas mit Luft, wegen der heftigen Zerstörung, welche es bei der Explosion hervorzubringen vermag.

Schlagloth, *Soudure forte.* Ein zum Löthen dienendes Gemenge von Kupfer und Zinn, häufig von Kupfer und Zink oder Messing und Zink (s. Bd. IV, S. 939).

Schlamm, Fluss- und Meeresschlamm. Nachdem man in neuerer Zeit auf die zum Theil schon seit den ältesten Zeiten in Anwendung stehende Düngung mit dem Schlamm von Flüssen oder Bächen u. s. w. aufmerksam geworden ist, hat man wiederholt solchen Schlamm untersucht, und zugleich ausgedehntere Anwendung von diesem Mittel bei der Bodenkultur gemacht. Das Nilthal, die Niederungen am Missisippi geben in ihrer Fruchtbarkeit hinreichende Beweise für die Wirkung des Flussschlammes.

Herapath[1]) hat den Seesand aus einer Bucht bei Ilfracombe (s. d. Tabelle S. 334, I.) untersucht, auch die sogenannten „Corallines" (II.), der hauptsächlich zu Dünger benutzt wird. Die darin enthaltenen löslichen Salze sind Chlornatrium und die Sulfate von Natron, Magnesia und wenig Kali.

Pierre hat eine ausführliche Untersuchung gegeben über den Meerschlamm, der sich in verschiedenen Buchten an den Küsten der Normandie sammelt, und der seit alten Zeiten hier als wichtiges Mittel zur Bodenverbesserung gebraucht wird; man bezeichnet ihn mit verschiedenen Namen: *tangue*, *tangu*, *cendre de mer*, *sablon*, *charrée blanche* u. s. w.

---

[1]) Chem. Gaz. 1848, p. 342; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1848, S. 1072.

Die Gewinnung dieses Meerschlammes ist für die Landwirthschaft der Normandie von höchster Wichtigkeit, und man bringt ihn selbst 10 Stunden weit und mehr in das Land hinein. Pierre [1]) hat solchen Schlamm von zwanzig verschiedenen Punkten untersucht, als Beispiel mögen nur zwei dienen: Tangue von St. Malo (III.), und Tangue von der Mündung der Orne (IV.), beide bei 110° C. zuerst getrocknet; die Kieselsäure ist in in Wasser löslicher Form vorhanden.

Der Schlamm des todten Meeres [2]), nahe der Mitte aus einer Tiefe von 116 Faden entnommen, enthielt in 100 Thln.: 20,5 Proc. Lösliches (fast reines Kochsalz), 45,7 Proc. in Salzsäure Lösliches (74,7 Thle. kohlensauren Kalk, 0,4 Thle. kohlensaure Magnesia, 12,6 Thle. Eisenoxyd und 12,1 Thle. Thonerde) und 34,8 Proc. darin Unlösliches (aus feinem Quarzsand und fein zerkleinertem Basalt bestehend).

Heller [3]) hat den Schlamm des Plattensees untersucht (V.); Zepherovich betrachtet ihn als Verwitterungsrückstand von Basalttuff, mit Sand und organischen Substanzen gemengt. Das lösliche Salz ist hier schwefelsaures Natron; die organische Substanz enthält Bitumen.

G. Bischof [4]) hat den Bodensatz untersucht, welchen Rheinwasser, bei Bonn geschöpft, während fünfmonatlichen Stehens abgesetzt hatte; 100000 Thle. Wasser hatten 20,5 Proc. Bodensatz gegeben; dieser enthielt nur Spuren kohlensaurer Erden, dagegen enthielt er organische Substanz, weshalb die Niederschläge bei der Analyse durch zersetzte organische Materie gefärbt erschienen. Nro. VI. giebt die Zusammensetzung des Niederschlags, wobei 3,31 Proc. Verlust erhalten wurde, meistens von organischen Beimengungen herrührend; 93,2 Thle. lösten sich in Salzsäure, 6,8 Thle. waren darin unlöslich; VII. giebt die Zusammensetzung der in Salzsäure löslichen Theile, VIII. die Zusammensetzung der in Salzsäure unlöslichen, durch Flusssäure aufgeschlossenen Theile.

Bischof [5]) hat später noch die schwebenden Theile des Wassers der Donau und der Weichsel untersucht. 100000 Thle. Donauwasser enthielten 14,14 aufgelöste und 9,237 schwebende Theile; letztere gaben die unter IX. stehende Zusammensetzung, sie enthielten 46,2 in Salzsäure lösliche und 53,8 darin unlösliche Theile; 100000 Thle. Wasser aus der Weichsel enthielten 20,05 Thle. gelöste Salze und 5,82 fremde suspendirte Theile, deren Bestandtheile unter X. angegeben sind, nur 5,8 Proc. davon waren in Salzsäure löslich, 93,9 Thle. darin unlöslich.

Bobierre [6]) fand in dem Schlamm, welchen die Loire bei der Ueberschwemmung im Juni 1856 bei Nantes zurückgelassen hatte, 86,0 Thle. eisenhaltenden Sand, 10,5 Thle. organische Substanz (darin 0,0043 Thle. Stickstoff), 1,5 Thle. Kalk-, Magnesia- und Natronsalze, 2,0 Thle. in Säuren lösliche Salze, Thonerde, Spuren von Kali und Phosphorsäure.

Herapath [7]) hat die Analyse des Schlammes gegeben, der sich in der Nähe der Niederung des Humber abgesetzt hatte (XI.).

Der Nilschlamm ist von Horner [8]) (XII.) und von Payen und

---

[1]) Annal. d. chim. et de phys. [3.] T. XXXVII, p. 81; Compt. rend. T. XXXIV, p. 107; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1852, S. 792. — [2]) Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1855, S. 1020. — [3]) Berichte d. Wien. Akad. Bd. XIX, S. 362. — [4]) Jahrb. f. Mineral v. Leonh. u. Bronn. 1852, S. 385. — [5]) Lehrb. d. chem. u. phys. Geol. Bd. II, S. 1587. — [6]) Compt. rend. T. XLIII, p. 403. — [7]) Journ. Royal. Agric. Soc. of Engl. Vol. XI, P. I. p. 93. — [8]) Philos. Mag. [4.] p. 465; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1855, S. 1019.

Poinsot[1]) (XIII.) untersucht; diese fanden in dem Schlamm kleine Glimmertheilchen, er gab mit Wasser eine etwas plastische Masse.

Mangon [2]) hat den Schlamm verschiedener Flüsse Frankreichs untersucht; der Schlamm enthält, nach ihm, meistens nur Spuren phosphorsaurer, dagegen merkbar salpetersaure Salze, und er nimmt an, dass im Durchschnitt an der Luft getrockneter Schlamm 0,4 bis 0,5 Proc. Stickstoff enthält, das ist so viel wie frischer Stalldünger (?), freilich ist der Stickstoff wohl meistens nicht so leicht assimilirbar wie der des Stalldüngers; bei der grossen Masse von Flussschlamm, den sich manche Gegenden verschaffen können, verdient er für den Landwirth alle Beachtung. Von den funfzehn Analysen Mangon's führen

	I.	II.	III.	IV.	V.
Wasser	0,50	2,01	—	—	2,63
Lösliche Salze	0,30	Spur	1,06	0,03	0,33
Organische Substanz	2,42	9,04	6,90	3,31	12,37
Kohlensaurer Kalk	47,44	84,26	25,23	46,22	26,75
Kohlensaure Magnesia	0,10	1,37	0,87	0,27	16,50
Schwefelsaurer Kalk	Spur	Spur	—	—	2,01
Phosphorsaurer Kalk	0,02	0,10	—	—	—
Eisenoxyd } Thonerde	0,46	0,82	0,30	0,29	3,13 / 0,14
Fluorcalcium	18,76	Spur	—	—	—
Kieselsäure } Sand	18,76	2,40	0,51 / —	0,09 / —	36,08
Stickstoff	0,184	0,689	1,62	0,71	—
Chlor	—	—	0,55	0,05	—
Schwefelsäure	—	—	0,66	Spur	—
Phosphorsäure	—	—	0,57	0,08	—
In Säuren unlösliche Substanz	—	—	63,05	49,12	—
Kalk	—	—	—	—	—
Magnesia	—	—	—	—	—
Kali und Natron	—	—	—	—	—
Glühverlust	—	—	—	—	—

Schlangeneier[3]). Unsere Kenntnisse über die chemische Natur der Schlangeneier sind sehr dürftig. v. Bibra untersuchte die Eier einer grösseren ausländischen Schlangenart. Die Eier hatten die Grösse von Hühnereiern und waren mit einer weichen aus einer Haut bestehenden Schale, welche sehr wenig kohlensauren Kalk enthielt, umgeben. Die Schale wurde durch Salpetersäure roth, und beim Erwärmen entwich Kohlensäure und Stickgas. Eiweiss und Eigelb verhielten sich ähnlich wie bei Hühnereiern, das Gelbe war aber ölreicher. Sowohl das Oel des Dotters wie auch das Albumin wurden durch Schwefelsäure roth. Valenciennes und Fremy untersuchten im Verlaufe ihrer grösseren Arbeit über die Zusammensetzung der Eier in verschiedenen Thierclassen auch die Eier von Nattern. Der Dotter der Eier von Nattern scheint Vitellin, Albumin und phosphor-

[1]) Journ. de pharm. T. XVII, p. 46; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1850, S. 646. — [2]) Compt. rend. T. XLV, p. 295; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLVI, S. 56.
[3]) Literatur: E. v. Bibra, Journ. f. prakt. Chem, Bd. VIII, S. 378. — Valenciennes et Fremy, Journ. de pharm. [3.] T. XXVI, p. 5. — Wicke, Annal. d. Chem u. Pharm. Bd. XCV, S. 376.

wir nur drei an: von Croy-sur-Ourcq (XIV.), von Boulayes (XV.) und aus der Gironde bei Blayes (XVI.).

Die Wirkung des Schlammes bei der Düngung ist zweifellos eine chemische, wobei die Mineralsubstanzen Phosphorsäure, Salpetersäure, die Alkalien, das im Thon der Niederschläge enthaltene Ammoniak, zum Theil der Kalk und die organische Substanz zur Wirkung kommen. Neben der chemischen Wirkung findet aber zugleich unstreitig eine mechanische Wirkung statt; der Sand und Kalkstein machen den schweren Boden leichter, poröser und der Luft zugänglicher, hierzu hilft die zum Einmischen des Schlammes nöthige Arbeit.

VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.	XIII.	XIV.	XV.	XVI.
—	—	—	—	—	47,49	—	3,25	—	—	—
—	—	—	—	—	1,66	—	0,07	—	—	—
3,31	3,31	—	2,25	—	5,94	5,70	4,81	24,61*	12,70*	6,61*
—	—	24,08	—	—	3,59	3,71	6,33	35,60	2,00	8,88
—	—	6,32	—	—	2,60	—	4,09	—	—	—
—	—	—	—	—	Spur	0,24	0,37	—	—	—
—	—	—	—	—	0,58	—	—	—	—	—
14,42	12,05	2,37	9,16	11,73	6,63	20,21	13,18 }	6,17	6,90	8,10
10,75	9,53	1,22	7,83	11,98	—	11,65	10,77 }			
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
57,63	57,63	—	45,02	49,67 }	— } 29,15 }	54,58	54,27	33,62	78,40	76,41
—	—	—	—	—	—	—	—	0,54	0,67	0,21
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	3,55	Spur	Spur
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,73	0,77	1,96	0,34	0,88	0,39	1,91	2,86	—	—	—
0,24	0,24	—	0,42	0,27	—	0,76	—	—	—	—
1,28	Spur	1,28	—	1,98	0,18	1,12	—	—	—	—
9,64	9,64	—	4,58	23,21	—	—	—	—	—	—

*) Organische Substanz und gebundenes Wasser. *Fe.*

haltiges Fett zu enthalten; dagegen fanden sie in den Eiern der gemeinen Viper ein Eiweiss, das dem der Rochen ähnlich, gelatinös und aus durchsichtigen elastischen Häutchen gebildet ist, die ein schwach albuminhaltiges Wasser enthalten. Der Dotter stellt, wie bei der Natter, eine sehr albuminreiche Flüssigkeit dar, worin eine grosse Menge Fett schwimmt, bringt man ihn aber mit Wasser zusammen, so verdickt sich die Flüssigkeit mehr und mehr und wird endlich ganz und gar gallertartig. Valenciennes und Fremy sind der Ansicht, es komme dies daher, dass der Dotter eine dem Vitellin ähnliche Substanz enthalte, die anfangs in dem Albumin gelöst sei, dann aber durch die allmälige Einwirkung von Wasser unlöslich werde, und so die Gallerte bilde.

Die Eischale vom Brillen-Kaiman, *Alligator sclerops*, wurde unter Wicke's Leitung von Brummerstädt analysirt. Das untersuchte Ei war zwei bis drei Zoll lang, der Querdurchmesser mochte $1^1/_2$ bis 2 Zoll betragen. Es war ausgezeichnet durch seine glatte, rein weisse porcellanartige Schale, die einen matten Glanz hatte. Seine Gestalt war oval und das Junge im Ei bereits vollständig ausgebildet. Es

war in einer ziemlich dicken lederartigen Membran eingeschlossen, und ausserdem noch die innere Fläche der Schale mit einer dünneren Haut ausgekleidet. Die Analyse der Eischale ergab: kohlensauren Kalk 91,10 Proc., kohlensaure Magnesia 2,33 Proc., Erdphosphate 0,54 Proc., organische Substanz 5,09 Proc., Wasser 1,36 Proc. *G.-B.*

Schlangenexcremente. Die Verdauung der Schlangen geht bekanntlich äusserst langsam vor sich, ist aber so activ, dass nur sehr geringe Mengen von Horngeweben der verschluckten und zur Nahrung der Schlangen dienenden Thiere durch den After entleert werden. Das was man gewöhnlich Schlangenkoth oder Schlangenexcremente nennt, ist der als halbweiche Masse entleerte Harn der Schlangen, der alsbald nach der Entleerung zu einer festen, weissen, kreidigen Masse erstarrt, und im Wesentlichen aus Harnsäure, sauren harnsauren Salzen von Kali, Natron und Ammoniak, nebst Spuren von phosphorsaurem Kalk besteht. Kochendes Wasser nimmt daraus harnsaure Alkalien auf, Alkohol wenig einer gelblichen extractartigen Materie, in der Harnstoff nicht aufgefunden werden konnte; kaustische Alkalien lösen beinahe Alles unter starker Ammoniakentwickelung. Aus der kalischen Lösung wird die Harnsäure durch Säuren gefällt.

Man benutzt die Schlangenexcremente mit Vortheil zur Darstellung der Harnsäure, und bezieht sie zu diesem Zwecke von Menagerieen, aus welchen sie aber, seit man mit Murexid zu färben angefangen hat, nicht mehr so billig abgegeben werden, wie früher. *G.-B.*

Schlangenholz. Das Holz von *Strychnos colubrina*, einem auf den Molukken einheimischen Baume; es ist hellgelblichgrau, hart und schwer, geruchlos, aber von sehr bitterem Geschmack; nach Pelletier und Caventou enthält es etwas Strychnin, doch weniger als die Krähenaugen; es enthält viel Fett und soll früher als Mittel gegen den Biss giftiger Schlangen benutzt sein.

Schlangensteine. Unter diesem Namen kommen in Ostindien dreierlei Art harte Körper vor, denen die Kraft zugeschrieben wird, Gifte zu entdecken, und die von den Indianern als Mittel gegen den Schlangenbiss sehr hoch geschätzt werden. Die eine Art absorbirt leicht Feuchtigkeit und klebt stark an der Zunge, es sind abgebrannte Knochen. Eine andere Art saugt Feuchtigkeit nicht an, ist dunkel, fast schwarz, und scheint durch eine organische Substanz gefärbter kohlensaurer Kalk zu sein. Die dritte Art bildet krumme grünliche Cylinder, bestehend aus concentrischen Lagen und hinterlässt beim Erhitzen neben kohlensaurem und phosphorsaurem Kalk viel Kohle; es scheint eine Art Bezoar zu sein (John Davy[1]).

Schlangenwurzel. Die Wurzel von *Aristolochia Serpentaria* L. (s. 2. Aufl. Bd. II, Abthl. 1. S. 199), soll auch gegen den Biss giftiger Schlangen angewendet sein; sie enthält ein dünnflüssiges flüchtiges Oel, blassgelb, riecht nach Camphor und Baldrian, schmeckt bitterlich brennend, reducirt Goldchlorid und schwimmt auf Wasser.

---

[1]) Berzelius' Jahresber. IV, S. 248.

Schlehe. Die Früchte von *Prunus spinosa* enthalten freie Säure, nach Schreiner Aepfelsäure, Weinsäure und Gerbsäure, ausserdem 0,72 Proc. Asche, darin 34,8 Kali, 4,3 Natron, 9,6 Kalk, 6,2 Magnesia, 0,9 Eisenoxyd, 0,5 Thonerde, 0,3 Chlor, 1,8 Schwefelsäure, 10,5 Phosphorsäure, 7,0 Kieselsäure und 24,1 Kohlensäure. — Die Blüthen der Pflanzen geben bei der Destillation mit Wasser ein blausäurehaltendes Destillat.

Schleim von Pflanzen s. Pflanzenschleim.

Schleim von Thieren. Unter der Bezeichnung Schleim verstehen die Physiologen und Pathologen ihrer Abstammung nach sehr verschiedene Secrete, insofern selbe den Charakter des eigentlichen Schleims, des Secretes der wahren und drüsenlosen Schleimhäute, mehr oder weniger ausgesprochen zeigen. In diesem Sinne spricht man von Schleim der Synovialsäcke und anderer seröser Häute, sowie von pathologischem Schleim, dem Inhalt gewisser Balggeschwülste und Cysten.

Im Allgemeinen stellt er, so wie er von den Schleimhäuten secernirt wird, eine zähe, halbdurchsichtige weisse oder gelbliche Flüssigkeit dar, von im Uebrigen sehr verschiedenen Consistenzgraden. Im chemischen Sinne ist Schleim kein individualisirter Stoff, denn er ist ein Gemenge sehr verschiedener Materien, von denen die einen darin gelöst vorkommen, während die anderen nur suspendirt sind. Zu letzteren, zu seinen Formelementen, gehören die Epithelien der Membranen, von denen er secernirt wird, und die sogenannten Schleimkörperchen oder cytoiden Körperchen (Henle), zu ersteren vorzugsweise ein den Albuminaten verwandter Körper, Schleimstoff oder Mucin; dann die in thierischen Flüssigkeiten überhaupt vorkommenden anorganischen Salze und andere, theils zufällige, theils wesentliche, aber so gut wie nicht charakterisirte organische Stoffe. Da er übrigens meist auch noch mit anderen Secreten, wie z. B. mit Speichel, gemischt ist, so kann eine chemische Analyse des Schleims als Ganzes, wie sie von Berzelius[1]), Fourcroy und Vauquelin[2]), Fr. Simon[3]) u. A. angestellt wurde, ein wirkliches Interesse nicht beanspruchen, und es mag genügen, hier anzuführen, dass ausser Wasser im Schleim gefunden wurden: Schleimstoff, extractive Materien, Spuren von Fett, bei katarrhalischer Reizung Albumin, eine freie Säure (?), und anorganische Salze: Chloralkalimetalle, schwefelsaure und phosphorsaure Alkalien und phosphorsaure Erden, zuweilen auch kohlensaures Alkali.

Der wesentlichste Bestandtheil des Schleims ist der Schleimstoff oder das Mucin, welcher dem Schleim seine charakteristischen Eigenschaften zu ertheilen scheint. Obgleich man auch unter dieser Bezeichnung früher sehr verschiedenartige Stoffe verstanden haben mag und vielleicht auch heute noch versteht, so kommt man doch so ziemlich darin überein, Schleimstoff einen den Albuminaten verwandten stickstoffhaltigen Körper zu nennen, der den Flüssigkeiten, worin er sich aufgelöst befindet, wenn auch in nur geringer Menge vorhanden, eine zähe, klebrige, stark fadenziehende Consistenz zu verleihen vermag.

Scherer[4]) hat in dem dickflüssigen Inhalte einer Cyste zwischen

---

[1]) Berzelius, Thierchemie S. 534 (4. Aufl.) — [2]) Fourcroy et Vauquelin, Annal. de chim. et de phys. T. LXVII, p. 26. — [3]) Fr. Simon, Med. Chemie, Bd. II S. 303. — [4]) Scherer, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVII, S. 196.

Trachea und Oesophagus einen Körper aufgefunden und näher studirt, den er flüssigen Schleimstoff nennt und der nach ihm höchst wahrscheinlich das Cytoblastem der Epithelien darstellt. Seine Lösung zeigt beim Kochen weder Coagulation noch Trübung, wird dadurch im Gegentheil noch dünnflüssiger und leichter filtrirbar, Essigsäure erzeugt darin einen im Ueberschuss des Fällungsmittels in der Wärme und Kälte unlöslichen Niederschlag, Salpetersäure eine starke Fällung, die sich aber in einem geringen Ueberschuss der Säure leicht und vollständig schon in der Kälte auflöst; so wie Salpetersäure verhalten sich Salzsäure, Schwefelsäure und dreibasische Phosphorsäure. In den sauren Lösungen bewirkt Ferrocyankalium keinen Niederschlag. Quecksilberchlorid ist ohne Einwirkung, Bleizucker giebt schwache Trübung, Bleiessig dagegen starke Fällung, Alaun schwache, im Ueberschuss unlösliche Trübung, Gallustinctur bewirkt keine Veränderung, Alkohol einen Niederschlag, der sich in Wasser wieder löst. Wird die Lösung im Wasserbade abgedampft, so überzieht sich die Flüssigkeit während des Abdampfens mit einer Haut. Aus dem trockenen Rückstande kann der Schleimstoff nicht mehr durch Wasser ausgezogen werden.

Durch wiederholte Fällung der Lösung mit starkem Alkohol und Erschöpfung des getrockneten und gepulverten Präcipitats mit Alkohol und Aether hat Scherer diesen Stoff isolirt und der Elementaranalyse unterworfen. Er fand in 100 Thln. im Mittel aus drei Analysen: Kohlenstoff 52,17, Wasserstoff 7,01, Stickstoff 12,64, Sauerstoff 28,18. Schwefel konnte er darin nicht nachweisen. Letzteres erscheint insofern auffallend, als die Epithelien der Schleimhäute (s. oben) schwefelhaltig sind, sonach, wenn dieser Stoff wirklich das Cytoblastem der Epithelien sein soll, ein Austritt von Schwefel stattfinden müsste, der wenig wahrscheinlich ist.

Aehnliche Zahlen erhielten bei der Analyse des Gallenblasenschleims Kemp[1]) und Gorup-Besanez[2]). Letzterer fand in 100 Thln. Kohlenstoff 51,68, Wasserstoff 7,06, Stickstoff 13,22, Sauerstoff 28,04. Ersterer erhielt die gleiche Menge Kohlenstoff, dagegen 7,6 bis 7,9 Wasserstoff und 14,5 Stickstoff. Der grössere Stickstoffgehalt scheint bei den Analysen durch eine Beimischung von Epithelien bedingt gewesen zu sein. Gorup-Besanez[3]) beobachtete ferner in dem Inhalte einer Froschgeschwulst (*Ranula*) ebenfalls einen Körper, dessen Reactionen mit denen des flüssigen Schleimstoffs von Scherer vollkommene Uebereinstimmung zeigten.

Scherer fand in der von ihm untersuchten Flüssigkeit 7,6 Proc. anorganische Salze. Die Asche reagirte alkalisch und brauste beim Uebergiessen mit Salzsäure. Auf den Albumingehalt des Schleims haben namentlich J. Vogel, Buchheim[4]) und Tilanus[5]) hingewiesen. Auch Schlossberger fand im Uterinschleim Albumin, und nach Virchow und Rokitansky enthält auch die Flüssigkeit der Colloidcysten bald mehr bald weniger Albumin.

---

[1]) Kemp, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIII, S. 115. — [2]) Gorup-Besanez, Untersuchungen über Galle. Erlangen 1846, S. 40, u. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIX, S. 129. — [3]) Gorup-Besanez, Arch. f. phys. u. path. Chem. 1845, S. 13. — [4]) Buchheim, Dissertat. inaug. Lipsiae 1845. — [5]) Tilanus, De saliva et muc. Spec. inaug. Amstelodam. 1849.

Städeler[1]) erhielt aus thierischem Schleim bei der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure viel Tyrosin und Leucin. Es schliesst sich daher in diesem Verhalten der Schleim dem Horngewebe an. Am Leichtesten erhält man ihn nach Städeler, wenn man Speicheldrüsen mit Glaspulver zerreibt, und einige Mal mit kaltem Wasser auszieht. Die erhaltenen Flüssigkeiten sind fadenziehend, lassen sich aber bei hinreichender Verdünnung filtriren. Durch Essigsäure scheidet sich der Schleimstoff in dicken Flocken ab, die durch Behandlung mit Weingeist und Aether von beigemengtem Fett getrennt werden. Dieser Schleimstoff ist dem Blutfibrin sehr ähnlich und elastisch. Eine wesentliche Verschiedenheit zwischen dem Schleim der Speicheldrüsen und jenem der Schleimhäute konnte Städeler nicht wahrnehmen. *G.-B.*

Schleimharze s. unter Harze.

Schleimhaut. Unter Schleimhäuten versteht man gefäss- und nervenlose häutige Ausbreitungen, bestimmt zur Auskleidung der im Inneren des Körpers gelegenen Höhlen und Canäle, welche durch eine oder mehrere Oeffnungen nach aussen communiciren. An jeder Schleimhaut kann man zwei Flächen unterscheiden, eine freie, dem Höhlenraum zugewandte, und eine angewachsene, vermittelst welcher die Schleimhaut mit den Wandungen der Höhle zusammenhängt. Die Hauptsysteme der Schleimhäute sind das über die Athmungs- und Verdauungsorgane, und jenes über die Harn- und Geschlechtsorgane sich erstreckende.

Die wesentlichsten histologischen Elemente der Schleimhäute sind 1) eine structurlose Haut als Grundlage, 2) eine Epithelialschicht, welche die freie Fläche der structurlosen Haut bedeckt, und 3) eine Lage von geformtem Bindegewebe. Hierzu kommt noch bei vielen Schleimhäuten eine Lage glatter Muskelfasern. Ausser diesen wesentlichen Elementen kommen in den Schleimhäuten noch Drüsen vor, theils eigentliche Schleimdrüsen, theils zu specifischen Secretionen bestimmt (Magensaft z. B.). Das Secret der Schleimhäute im Allgemeinen ist der Schleim (s. d. A.).

Ueber die Schleimhäute als Ganzes liegen chemische Untersuchungen nicht vor. Vom chemischen Standpunkte ist nur zu bemerken, dass Cl. Bernard gefunden haben will, dass die Schleimhäute durch Maceration mit Alkohol die Fähigkeit erlangen, Amylum in Zucker zu verwandeln. Derselbe Physiologe sucht den Grund, warum Curaregift, welches ins Blut direct gebracht, alsbald den Tod der Thiere nach sich zieht, während bei seiner Einverleibung durch den Mund dasselbe häufig wirkungslos bleibt, in einer eigenthümlichen Beschaffenheit der Schleimhäute. Er fand, dass von der Magen- und Darmschleimhaut der Säugethiere Curare als solches nicht resorbirt werde, wohl aber von jener der Frösche und Vögel. Die Schleimhaut des Magens und des Dünndarms der Säugethiere soll für Curare impermeabel sein, die des Dickdarms der Mammiferen und des ganzen Darms der Vögel und Fröche aber nicht. Darum sollen Kaninchen und Hunde erliegen, wenn ihnen das Gift *per anum* applicirt wird, und darum machen Vögel und Frösche davon eine Ausnahme, dass Curare, durch den Schlund eingebracht, nicht giftig wirkt[2]). *G.-B.*

[1]) Städeler, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXI, S. 12. — [2]) Cl. Bernard Leçons sur les effets des substances toxiques et méd. Paris 1857. — Lehmann Zoochemie. Heidelberg 1858, S. 604.

Schleimhautepithelien. Unter Epithelien im Allgemeinen versteht man jene Gebilde, welche, aus verschieden gestalteten kernhaltigen Zellen bestehend, die oberste Gewebelage der freien Oberfläche von den verschiedenen Organtheilen des Thierkörpers ausmachen. Sie finden sich daher ebensowohl auf der äusseren Haut, der Epidermis, als auch auf den serösen und Schleimhäuten, dann aber auch auf der freien Oberfläche der Gefässe und den verzweigten Ausführungsgängen der secernirenden Drüsen. Man unterscheidet je nach dem Bau der Epithelienzellen Pflaster-, Cylinder- und Flimmerepithelien.

Die chemische Grundlage der Epithelien bildet der sogenannte Hornstoff oder das Keratin, der wesentliche Bestandtheil aller Horngewebe des Thierkörpers; obgleich derselbe noch nicht vollkommen rein dargestellt ist, so steht doch so viel fest, dass er stickstoff- und schwefelhaltig ist und zu den Albuminaten in naher Beziehung steht.

Alle untersuchten Horngewebe: Epithelium, Epidermis, Nägel, Klauen, Horn, Haare, Wolle, Vogelfedern, Fischbein, Schildplatt sind ihrem grössten Theile nach unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, durch Kochen mit Wasser werden sie zum Theil weich, geben aber keinen Leim. Alkohol und Aether ziehen daraus geringe Mengen von Fett aus. Von concentrirter Schwefelsäure werden sie unter Bildung von Leucin und Tyrosin langsam gelöst, Salpetersäure färbt sie gelb, in sehr concentrirter Essigsäure quellen sie gallertig auf und lösen sich, mit Ausnahme der Haare, welche darin gänzlich unlöslich sind. In Alkalien lösen sie sich leicht auf, die alkalische Lösung giebt mit Essigsäure einen weissen Niederschlag, wobei Entwickelung von Schwefelwasserstoff wahrzunehmen ist.

Gorup-Besanez[1]) hatte Gelegenheit, das gereinigte Schleimhautepithelium eines Wallfisches, wie selbes aus den Barten dieses Thieres durch Abschaben gewonnen war, zu analysiren. Die Substanz war auf mechanische Weise gereinigt und in Weingeist aufbewahrt, in welchem sie in der Ruhe als ein weisses flockiges Pulver sedimentirte. Unter dem Miskroskop fand sie sich aus wohl ausgebildeten Pflasterepithelien bestehend, die sich durch ihre Structur in nichts von denen des Menschen unterschieden. Durch Auswaschen mit Wasser und Alkohol und Auskochen mit Alkohol und Aether noch weiter gereinigt, stellte sie getrocknet ein gelblich weisses Pulver dar, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, löslich in Kalilauge. In der alkalischen Lösung bewirkte Essigsäure einen weissen, im Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen Niederschlag. In der essigsauren Lösung erzeugte Ferrocyankalium einen Niederschlag. An und für sich war die Substanz in Essigsäure nur wenig löslich, in kochender Salzsäure löste sie sich aber mit dunkelblauer Farbe. Sie enthielt Stickstoff und Schwefel. Die Elementaranalysen des Epitheliums (I.), der Epidermis (II.) und des Schleimstoffs (III.) ergaben:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	51,62	50,28	52,41
Wasserstoff	7,11	6,76	6,97
Stickstoff	16,64	17,21	12,82
Schwefel	2,48	0,74	—
Sauerstoff	22,15	25,01	27,80

[1]) Gorup-Besanez, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXI, S. 49.

Danach enthält das Schleimhautepithelium mehr Stickstoff und Schwefel, aber weniger Kohlenstoff wie die eigentlichen Albuminate.
G.-B.

Schleimsäure[1]), Mucinsäure. Mit diesem wenig geeigneten Namen bezeichnet man eine organische zweibasische Säure, die durch Einwirkung von Salpetersäure auf Milchzucker und verschiedene Gummiarten, arabisches Gummi, Traganth, Bassoragummi, Pflanzenschleim (daher der Name), Weihrauch, Myrrhe, u. dergl. neben Oxalsäure und Kohlensäure gebildet wird, und von Scheele entdeckt wurde.

Ihre empirische Formel ist $C_{12}H_{10}O_{16}$, als zweibasische Säure aber kann sie geschrieben werden $2HO . C_{12}H_8O_{14}$ oder typisch $\left.\begin{matrix}C_{12}H_8O_{12}\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$.

Die beste Methode der Darstellung der Schleimsäure ist folgende: man erhitzt 1 Thl. Milchzucker mit 4 bis 5 Thln. einer Salpetersäure, die mit der Hälfte ihres Gewichtes Wasser verdünnt ist, so lange als noch Aufbrausen stattfindet. Beim Erkalten scheidet sich die Schleimsäure aus. Man reinigt solche durch Auflösen in Kalilauge, in welcher der Milchzucker wenig löslich ist, und fällt die alkalische Auflösung mit Salzsäure. Es ist bei dieser Darstellung dahin zu sehen, das Erhitzen mit Salpetersäure nicht zu lange fortzusetzen, da sonst die Schleimsäure wieder zerstört würde. Die grösste Ausbeute an Schleimsäure erhält man bei Anwendung einer mässig concentrirten Salpetersäure. Eine zu concentrirte Säure liefert weniger Schleimsäure, eine sehr verdünnte fast nur Oxalsäure. 100 Thle. Milchzucker gaben Hagen als Maximum 35,9 Thle. Schleimsäure.

Statt des Milchzuckers kann man auch arabisches Gummi anwenden, in welchem Falle man von letzterem 3 Thle. nimmt. Der dabei sich bildende oxalsaure Kalk bleibt beim Auflösen der gebildeten Schleimsäure in heissem Wasser auf dem Filter; auch kann er durch wiederholte Behandlung mit schwacher Salpetersäure ausgezogen werden. Nach einer Angabe von Guckelberger[2]) erhielt er beim Erhitzen von 1 Thl. Milchzucker mit 2 Thln. Salpetersäure von 1,42 specif. Gewicht bis zur anfangenden stürmischen Einwirkung 60 bis 65 Proc. Säure.

Die Mutterlauge von der Bereitung der Schleimsäure aus Milchzucker enthält, wie Liebig gezeigt hat, merkwürdigerweise Weinsäure. Es wird also ein Theil des Milchzuckers in Weinsäure verwandelt.

Die Schleimsäure stellt ein weisses sandiges Krystallpulver dar, welches, auf feuchtes Lackmuspapier gelegt, dieses röthet und einen schwach säuerlichen Geschmack besitzt. Die mikroskopischen Kry-

---

[1]) Literatur: Scheele, Opuscul. T. II, p. 111. — Hermbstädt, Crell, N. Entdeck. Bd. V, S. 31. — Crell, Annal. Bd. II, S. 509. — Trommsdorff, Journ. Bd. XVII, S. 59; N. Journ. Bd. VII, S. 13. — Laugier, Annal. de chim. T. LXXII, p. 81. — Malaguti, Annal. de chim. et de phys. [2] T. LX, p. 195; T. LXIII, p. 86. — Liebig, Pogg. Annal. Bd. XXXI, S. 344. — Liebig u. Pelouze, Annal. d. Pharm. Bd. XIX, S. 258. — Hagen, Pogg. Annal. Bd. LXXI, S. 531. — Johnson, Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIV, S. 157. — Derselbe, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIV, S. 224. — Lies-Bodart, Compt. rend. T. XLIII, p. 391; u. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. C, S. 325. — Houton-Labillardière, Annal. de chim. et de phys. [2] T. IX, p. 365. — Boussingault, ibid. T. LVIII, p. 106. — Malaguti, ibid. T. LX, p. 200; T. LXIV, p. 279; T. LXX, p. 371. — Compt. rend. T. XXII, p. 857. — Stenhouse, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXII, S. 262. — J. Liebig, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXI, S. 256.

[2]) Annal. d. Pharm. Bd. LXIV, S. 348.

stalle sind schiefe rhombische Säulen. In kaltem Wasser ist die Säure sehr schwer löslich, leichter in heissem, woraus sie aber beim Erkalten zum Theil wieder herausfällt. In Alkohol ist sie unlöslich.

Wenn man Schleimsäure längere Zeit mit Wasser kocht, die Lösung zur Trockne verdampft und den Rückstand mit Alkohol aufnimmt, so erhält man nach dem Verdunsten der alkoholischen Lösung krystallinische Krusten, in welchen leicht rechtseitige Tafeln zu erkennen sind (Laurent, Malaguti). Diese Krystalle scheinen eine isomere Modification der Schleimsäure zu sein, und wurden daher

Paraschleimsäure

genannt. Sie sind löslich in Wasser wie die Schleimsäure, und lösen sich auch in Alkohol. Auch die Salze dieser Modification der Schleimsäure sollen löslicher sein, wie die der gewöhnlichen. Werden aber die Krystalle der Paraschleimsäure getrocknet, so gehen sie wieder in gewöhnliche, schwer lösliche Schleimsäure über. Genauere Untersuchungen über dieses Verhalten wären nöthig.

Bei der trockenen Destillation liefert die Schleimsäure Wasser, Kohlensäure, Pyroschleimsäure, und verschiedene intermediäre Producte: $C_{12}H_{10}O_{16} = 6\,HO + 2\,CO_2 + C_{10}H_4O_6$. Schwefelsäure löst sie mit rother Farbe, wobei sich eine gepaarte Säure zu bilden scheint; fügt man zu dem Gemische Alkohol, so setzen sich Krystalle von Schleimsäureäther ab, Salpetersäure verwandelt die Schleimsäure in der Wärme in Oxalsäure; mit caustischem Kali geschmolzen, geht sie in ein Gemenge von oxalsaurem und essigsaurem Kali über.

Lies-Bodart hat durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Schleimsäure eine krystallisirte chlorhaltige Säure von der Formel $2\,HO \,.\, C_{12}H_4Cl_2O_6$ erhalten, deren Bildung sich durch die Gleichung: $C_{12}H_{10}O_6 + 2\,PCl_5 = 2\,PCl_3O_2 + 2\,HCl + 4\,HO + C_{12}H_4Cl_2O_8$ erklären lässt. Die Beschreibung ihrer Eigenschaften aber ist Lies-Bodart schuldig geblieben. Die Analyse des Silbersalzes bestätigte obige Formel, sie ergab $2\,AgO \,.\, C_{12}H_2Cl_2O_6$. Lies-Bodart erhielt diese Säure, indem er ein Gemenge von 2 Aeq. Phosphorsuperchlorid und 1 Aeq. Schleimsäure im Oelbade auf 160° C. erhitzte. Bei 100° C. findet lebhafte Einwirkung statt, es entwickelt sich reichlich Salzsäure, und der Retorteninhalt wird bräunlich. Man unterbricht dann die Operation, setzt nach dem Erkalten Wasser zu, um noch nicht verflüchtigtes Phosphorsuperchlorid zu zersetzen, wobei man die Retorte in kaltes Wasser stellt, giesst den Retorteninhalt in eine Schale, setzt Kalkwasser bis zur alkalischen Reaction zu, erhitzt zum Sieden, filtrirt, und lässt verdunsten. Nach einigen Tagen setzt sich das Kalksalz der Säure in warzenförmig gruppirten Krystallen ab. Ihr Gewicht beträgt etwa 5 Proc. vom Gewicht der angewandten Schleimsäure. Behandelt man das Kalksalz mit essigsaurem Bleioxyd, und das entstandene Bleisalz mit Schwefelwasserstoff, so erhält man die freie Säure. *G.-B.*

Schleimsaure Salze. Die Schleimsäure ist eine zweibasische Säure, sie liefert daher zwei Arten von Salzen: neutrale und saure.

Neutrales schleimsaures Salz: $2\,MO, C_{12}H_8O_{14}$ oder $\left.\begin{matrix}C_{12}H_8O_{12}\\M_2\end{matrix}\right\}O_4$.

Saure schleimsaure Salze: $MO, HO . C_{12}H_8O_{14}$, oder $\left.\begin{matrix}C_{12}H_8O_{12}\\HM\end{matrix}\right\}O_4$ worin $C_{12}H_8O_{12}$ ein zweibasisches Radical.

Die schleimsauren Salze sind mit Ausnahme der schleimsauren Alkalien in Wasser wenig löslich, aus ihren wässerigen Lösungen wird die Säure durch andere Säuren niedergeschlagen. Die wässerige Auflösung der Schleimsäure giebt mit Baryt-, Strontian- und Kalkwasser Niederschläge, die sich in Säureüberschuss wieder lösen.

Schleimsaures Aethyloxyd: $\left.\begin{matrix}C_{12}H_8O_{12}\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}O_4$ oder $2\,C_4H_5O . C_{12}H_8O_{14}$. Man erhält diesen Aether genau in derselben Weise wie den Schleimsäure-Methyläther. Er wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt, und stellt dann vollkommen durchsichtige, klare vierseitige Prismen dar. Anfänglich ohne Geschmack, erzeugt er auf der Zunge allmälig einen bitteren Nachgeschmack; er ist unlöslich in Aether, leicht löslich in siedendem Alkohol und kochendem Wasser, aber wenig löslich in kaltem Alkohol. Aus der kochendheiss filtrirten wässerigen Lösung scheidet er sich beim Erkalten in wohlausgebildeten Krystallen aus. Bei 150° C. schmilzt er und erstarrt bei 135° C. zu einer krystallinischen Masse. Noch stärker erhitzt, zersetzt er sich in Alkohol, Wasser, Kohlensäure, Essigsäure, Sumpfgas, Pyroschleimsäure und Kohle.

Von den Hydraten der Alkalien wird er wie alle Aether umgesetzt in Alkohol und ein Alkalisalz der Säure.

Ammoniak verwandelt ihn in Mucamid.

Mucamid, Amid der Schleimsäure: $C_{12}H_{12}N_2O_{12}$ oder typisch $\left.\begin{matrix}C_{12}H_8O_{12}\\H_4\end{matrix}\right\}N_2$.

Dieses Amid, welches die Elemente des schleimsauren Ammoniumoxyds minus 4 Aeq. Wasser enthält, bildet sich sogleich, wenn man Ammoniakliquor auf schleimsaures Aethyl einwirken lässt. Es stellt eine weisse, in kochendem Wasser leicht lösliche Masse dar, die aus der wässerigen Lösung sich beim Erkalten in mikroskopischen Rhombenoctaëdern ausscheidet. Das Mucamid ist ohne Geschmack und in Alkohol und Aether unlöslich. Sein specif. Gewicht wurde bei 13,8° C. = 1,589 gefunden. Mit Wasser geht es bei 136° bis 140° C. in schleimsaures Ammoniak über. Eine kochende Lösung von Mucamid, mit einer ammoniakalischen Lösung von Bleizucker vermischt, giebt einen Niederschlag von schleimsaurem Bleioxyd-Ammoniak: $2\,PbO . C_{12}H_8O_{14} . NH_3 + 6$ aq., — mit Silberlösung und Ammoniak einen Silberspiegel.

Etwas über 200° C. erhitzt, bräunt sich das Mucamid und giebt bei der trockenen Destillation Wasser, Bi-Pyromucamid, Pyroschleimsäure, Kohlensäure und kohlensaures Ammoniak. Der Rückstand besteht aus Kohle und Paracyan.

Aetherschleimsäure s. 2te Aufl. Bd. I, S. 234.

Neutrales schleimsaures Ammoniumoxyd: $2\,NH_4O . C_{12}H_8O_{14}$. Geschmacklose abgeplattete Prismen, die bei 200° C. weich werden, bei wenig höherer Temperatur sich aber zersetzen, wobei Kohlensäure, Wasser, kohlensaures Ammoniak, Pyroschleimsäure, und ein Amid

der letzteren Säure gebildet werden. Der Rückstand ist ein Gemenge von Kohle und Paracyan. Man erhält das neutrale schleimsaure Ammoniumoxyd, indem man Krystalle von doppelt-kohlensaurem Ammoniak in eine heisse Auflösung von Schleimsäure wirft, und die Lösung sich selbst überlässt.

Saures schleimsaures Ammoniumoxyd: $NH_4O.HO.C_{12}H_8O_{14} + 2$ aq. Dieses Salz wird, nach S. W. Johnson, erhalten, indem man Ammoniak mit Schleimsäure sättigt, und hierauf eine der zur Saturation verbrauchten gleich grosse Quantität von Schleimsäure hinzufügt. Aus der heissen Lösung scheidet es sich in farblosen Nadeln ab. Die Kyrstalle verlieren bei 100° C. Wasser. In Wasser ist das saure schleimsaure Ammoniak weit löslicher als wie das neutrale Salz.

Unter dem Namen Bi-Pyromucamid (*pyromucamide biamidèe*) hat Malaguti eine Substanz beschrieben, deren Formel $C_{10}H_6N_2O_2$ ist, und die man betrachten kann als 1 Atom Pyroschleimsäure plus 2 At. Ammoniak minus 4 At. Wasser, oder mit anderen Worten als ein Amid der Pyroschleimsäure, diese zweibasisch gedacht. Man erhält diese Substanz neben anderen Producten bei der trockenen Destillation des schleimsauren Ammoniaks, oder des Mucamids. Da sie viel löslicher in Wasser ist, so kann man sie durch wiederholte Krystallisationen von anhängender Pyroschleimsäure befreien. Sie krystallisirt dann in 6 oder 8 seitigen sehr süss schmeckenden Blättchen, die in Alkohol und Aether löslich sind, und beim Kochen mit Alkalien Ammoniak entwickeln. Bei 180° C. schmelzen sie, bei 260° C. beginnen sie unter Zersetzung zu sieden.

Saures schleimsaures Amyloxyd, Amylschleimsäure, $\left.\begin{matrix} C_{12}H_8O_{12} \\ H.C_{10}H_{11} \end{matrix}\right\} O_4$ oder $C_{10}H_{11}O.HO.C_{12}H_8O_{14}$, bildet sich durch längere Digestion einer Mischung von Schleimsäure, Schwefelsäure und Amylalkohol. Man wäscht die entstandene braune Masse mit Alkohol und krystallisirt aus Alkohol oder Wasser um. Farblose, fettig sich anfühlende Nadeln, löslich in Wasser und Weingeist, von saurer Reaction. Baryt- und Silbersalze bringen keinen Niederschlag hervor.

Schleimsaurer Baryt, neutraler: $2BaO.C_{12}H_8O_{14} +$ aq. Chlorbariumlösung fällt Schleimsäure nicht, wohl aber entsteht auf Zusatz von Ammoniak ein Niederschlag von neutralem schleimsaurem Baryt. Eine Lösung von Chlorbarium mit einer Lösung von schleimsaurem Ammoniak vermischt, setzt das Barytsalz allmälig ab, wenn man die Wände des Gefässes mit einem Glasstab reibt. Durch Aufkochen wird die Ausscheidung beschleunigt.

Schleimsaures Bleioxyd, neutrales: $2PbO.C_{12}H_8O_{14} + 2$ aq. (bei 100° C.). Durch Fällung einer Auflösung von Schleimsäure mit Bleizucker erhalten stellt es ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver dar. Bei 150° C. wird es wasserfrei und nimmt eine zimmtbraune Farbe an.

Schleimsaures Chromoxyd. Durch Einwirkung von saurem chromsauren Kali auf Schleimsäure erhält man, nach Malaguti, ein Salz von der Formel: $Cr_2O_3.KO.C_{12}H_8O_{14} + 7$ aq.

Schleimsaures Eisenoxydul, neutrales: $2FeO.C_{12}H_8O_{14} + 4$ aq. (bei 100° C.). Weisser pulveriger, an der Luft unveränder-

licher Niederschlag, wird erhalten durch Vermischen der Lösungen von schwefelsaurem Eisenoxydul und schleimsaurem Natron oder Ammoniak.

Neutrales schleimsaures Kali, $2\,KO\,.\,C_{12}H_8O_{14} + aq.$, stellt weisse krystallinische Körner dar. Bei 150° C. verliert es sein Krystallwasser. Wird durch Sättigung von Schleimsäure mit caustischem Kali dargestellt.

Saures schleimsaures Kali, $KO\,.\,HO\,.\,C_{12}H_8O_{14} + 2\,aq.$ (bei 100° C.). Feine farblose Nadeln. Wird wie das saure schleimsaure Ammoniak dargestellt.

Schleimsaurer Kalk, neutraler, $2\,CaO.C_{12}H_8O_{14} + 3\,aq.$ (bei 100° C.). Eine Lösung von Chlorcalcium wird durch Schleimsäure nicht gefällt, wohl aber durch schleimsaures Ammoniak. Der niederfallende schleimsaure Kalk ist in Essigsäure löslich.

Schleimsaures Kupferoxyd, neutrales: $2\,CuO\,.\,C_{12}H_8O_{14} + aq.$ (bei 100° C.). Dieses Salz stellt ein bläuliches, in Wasser unlösliches Pulver dar. Es wird erhalten durch Fällung einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd.

Schleimsaures Lithion. Sehr leicht in Wasser lösliche glänzende Nadeln.

Schleimsaure Magnesia, neutrale, $2\,MgO\,.\,C_{12}H_8O_{14} + 4\,aq.$ (bei 100° C.), wird erhalten durch Vermischen der Auflösungen von schleimsaurem Ammoniak und schwefelsaurer Bittererde. Freie Schleimsäure fällt schwefelsaure Bittererde nicht.

Schleimsaures Methyloxyd: $2\,C_2H_3O\,.\,C_{12}H_8O_{14}$ oder $\left.\begin{matrix}C_{12}H_8O_{12}\\(C_2H_3)_2\end{matrix}\right\}O_4$. Man erhält das schleimsaure Methyl, indem man 1 Thl. Schleimsäure in 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure bei gelinder Wärme auflöst; wenn das Gemenge schwarz zu werden anfängt, lässt man es erkalten, und fügt 4 Thle. reinen Methylalkohol hinzu. Der sich allmälig ausscheidende Aether ist fest, farb- und geschmacklos. Aus Alkohol oder Wasser kann man ihn in Blättchen oder sechsseitigen Prismen krystallisirt erhalten. In kochendem Wasser ist er ziemlich leicht, in kochendem Alkohol nur wenig löslich. Bei 163° C. beginnt er, ohne vorher zu schmelzen, sich zu zersetzen.

Neutrales schleimsaures Natron: $2\,NaO\,.\,C_{12}H_8O_{14} + 9\,aq.$ Durchsichtige Krystalle, die bei 100° C. getrocknet 8 Aeq. Wasser verlieren.

Saures schleimsaures Natron, $NaO.HO.C_{12}H_8O_{14} + 7\,aq.$, wird ebenso wie das saure Kalisalz dargestellt. Es krystallisirt in farblosen glänzenden Prismen, welche an der Luft undurchsichtig werden, indem sie Krystallwasser verlieren.

Schleimsaures Quecksilberoxydul. Salpetersaures Quecksilberoxydul erzeugt in Schleimsäurelösungen einen weissen Niederschlag.

Schleimsaures Silberoxyd, neutrales, $2\,AgO\,.\,C_{12}H_8O_{14}$, weisser, käsiger Niederschlag, erhalten beim Vermischen der Auflösungen von salpetersaurem Silber und schleimsaurem Ammoniak.

In dem Silbersalz der Paraschleimsäure fand Malaguti weniger Silber als in dem gewöhnlichen Silbersalz, was dafür zu sprechen scheint, dass sich die Paraschleimsäure von der gewöhnlichen durch Wassergehalt unterscheidet.

Schleimsaurer Strontian ist dem Barytsalz vollkommen ähnlich.

Schleimsaure Thonerde. Schleimsäure und schleimsaures Kali fällen Alaunlösung nicht. In einer kochenden Lösung von Schleimsäure löst sich Thonerdehydrat allmälig auf, beim Erkalten der filtrirten Lösung scheidet sich neutrale schleimsaure Thonerde aus, welche in kochendem Wasser sehr wenig löslich ist. Die Mutterlauge giebt bei der Concentration ein saures Salz, in Gestalt von krystallinischen Krusten, die in kochendem Wasser leicht löslich und von adstringirendem Geschmacke sind. *G.-B.*

Schleimstoff s. unter Schleim, S. 347.

Schleimzucker. Mit diesem Namen bezeichnet man unkrystallisirbaren Zucker von sehr verschiedenem Ursprung. Berzelius[1]) nennt so den durch zu langes oder zu starkes Erhitzen unkrystallisirbar gewordenen Rohrzucker, und er unterscheidet diesen als »Syrup« oder Schleimzucker von dem krystallisirbaren Rohrzucker. In anderen Lehrbüchern wird auch der unkrystallisirbare Zucker aus Honig, aus Früchten, Trauben, Aepfeln u. s. w. (Fruchtzucker), dann der aus den Wurzeln von Daucus carota u. s. w. als Schleimzucker bezeichnet. Es ist wohl nicht zweifelhaft, dass der Zucker oft erst durch die Darstellungsmethode unkrystallisirbar geworden ist und dass oft Gemenge verschiedener Stoffe als Schleimzucker bezeichnet werden. Wie weit die auf verschiedene Weise dargestellten unkrystallisirbaren Zuckerarten von einander sich unterscheiden und in wie weit sie einander ähnlich sind, bleibt zu untersuchen. *Fe.*

Schlempe heisst der nach dem Abdestilliren des Branntweins aus der weingaren Meische in der Blase bleibende Rückstand. Die Schlempe enthält daher die nicht flüchtigen Bestandtheile der Meische; ihre Zusammensetzung ist natürlich sehr verschieden je nach den Materialien, die zur Darstellung der Meische verwendet wurden, und dem angewandten Verhältniss, je nachdem die Meischwürze klar oder mit den Trebern gemengt war, ob die entstandene Hefe nach der mehr oder minder vollständigen Vergährung vor dem Brennen abgesondert wurde, nach der Art der Destillation u. s. w. (s. Spiritusfabrikation). Die Schlempe wird hauptsächlich als Viehfutter benutzt.

Schliech, Schlieg, Schlich, *minerai écrasé*, *slich.* So bezeichnet der Hüttenmann das bei den nassen Aufbereitungsprocessen durch Schlämmen erhaltene reichere Pochmehl, welches nach den Aufbereitungsapparaten als Grubenschliech, Schlämmschliech, Untergerennschliech u. s. w. bezeichnet wird. Die Schlieche wird, um das Wegblasen in den Schmelzöfen zu verhindern, oft zuerst mit Adhäsionsmitteln gemengt und zusammengeknetet, mit Thon, mit Kalkmilch u. s. w.

Schlippe'sches Salz heisst das krystallisirte Natrium-Antimonpersulfid (s. 2te Aufl. Bd. II, Abth. 1, S. 139).

Schmack s. Sumach.

---

[1]) Lehrbuch der Chemie 3. Aufl. Bd. VI, S. 428.

Schmalbier s. unter Bier, Bd. II, Abth. 1. S. 1037.

Schmalz wird vorzugsweise das weichere Thierfett genannt, namentlich wird das Fett von Menschen, von Gänsen und vom Schwein so bezeichnet.

Schmalzbutter u. Schmalzöl. Unter diesem Namen wurde vor einigen Jahren ein festes und ein flüssiges Fett ausgeboten, welches aus Rüböl dargestellt sein sollte, indem diesem Oele durch ein geheim gehaltenes Verfahren der unangenehme Geruch und Geschmack entzogen war. Nach Puscher[1]) soll dieser Zweck dadurch erreicht werden, dass man das Oel mit $1/_{32}$ Stärkmehl versetzt einige Stunden stark erhitzt, wobei sich ein widrig riechendes Oel entwickeln soll, während die Stärke sich braun färbt. — Dieses Zerstören des unangenehmen Geruchs soll auch durch Erhitzen des Oels mit einer Rinde von Schwarzbrod und Zwiebel erreicht werden.

Schmalzöl s. Schmalzbutter.

Schmelz, syn. mit Email (s. d. Art.).

Schmelz der Zähne (s. d. Art.).

Schmelzen. Die Vorrichtungen, deren man sich in den Laboratorien und den technischen Werkstätten bedient, um durch Hitze feste Körper in den tropfbar flüssigen Zustand überzuführen, sie zu schmelzen, sind je nach der Menge der zu behandelnden Substanzen, je nach ihrer chemischen Beschaffenheit und je nach der Temperatur, die sie erlangen müssen, um in den tropfbar flüssigen Zustand überzugehen, sehr verschiedener Art (s. d. Art. Gebläse Bd. III, S. 411; Lampe Bd. IV, S. 756; Löthrohr und Löthrohrgebläse Bd. IV, S. 942 und 973; Oefen Bd. V, S. 629 und Tiegel).

Bei dem Schmelzen geringerer Mengen von Substanz für technische Zwecke pflegt man dieselbe meist in Gefässe, Tiegel, einzuschliessen, die im Stande sind, die erforderliche Hitze ohne Veränderung zu ertragen, und dieselben zwischen das Brennmaterial oder in den Bereich der Flamme zu stellen. Die Substanz der Tiegel darf dabei nicht auf die schmelzenden Körper einwirken können. Nicht allein die Substanz muss möglichst trocken angewandt werden, weil sonst bei rascher Verwandlung der Feuchtigkeit in Dampf, die Masse sehr leicht, indem sie sich aufbläht, übersteigt, sondern auch die Tiegel müssen, wenn sie aus porösen Stoffen, wie aus Thon (z. B. die hessischen Tiegel), Graphit u. s. w. bestehen, langsam und vollständig, unmittelbar vor der Anwendung getrocknet sein. Bei Benutzung grösserer Tiegel, die leicht Risse durch ungleichmässige Ausdehnung erhalten, thut man gut, nachdem dieselben auf einen Fuss in den Ofen gestellt und mit todten Holzkohlen umschüttet sind, das Feuer oben aufzulegen und allmälig von oben nach unten sich verbreiten zu lassen. Wenn alle Kohlen in Brand sind, schüttet man neue Kohlen oder Kohks auf und öffnet die Aschenfallthür sowie die Verbindung mit dem Rauchrohr. Das Brennmaterial muss in nicht zu groben und nicht zu feinen Stücken bestehen; gewöhnlich ist die Grösse von 1 bis 3 Cubikzoll, je nach der Grösse

---

[1]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXXVI, S. 321.

der Oefen steigend, zu empfehlen. Es muss leicht zwischen Tiegel und Ofenwand niedersinken; deshalb darf der Durchmesser der Stücke in keiner Richtung mehr als höchstens $^2/_3$ dieses Abstandes betragen. Vor zu häufigem Anrühren und Zusammenstossen des Brennmaterials, namentlich bei Torf- und Holzkohlen, hat man sich sehr zu hüten, weil diese sich leicht so dicht lagern, dass der erforderliche Luftzug gehemmt wird; eben so sehr hat man aber darauf zu achten, dass das Feuer nicht hohl brennt, weil sonst der kalte Luftstrom, zwischen den Rosten eintretend, einzelne Theile des Tiegels erheblich abkühlt und fast mit Sicherheit das Zerspringen der besten Tiegel verursacht. Porcellantiegel, namentlich glasirte, sind so empfindlich gegen ungleichförmige Erhitzung, dass, wenn es der zu erreichenden Temperatur halber irgend angeht, man dieselben am besten in nicht viel grössere hessische Tiegel einsetzt und den Zwischenraum mit weissem Quarzsand ausfüllt. Wählt man statt des Quarzsandes Eisenfeile oder auch gepulverte Drehspähne, so erreicht man leichter eine hohe Temperatur im inneren Tiegel. Silbertiegel sollte man nicht allein, weil sie bei unerwarteter Zunahme der Lebhaftigkeit der Verbrennung der Holzkohlen leicht schmelzen, sondern auch weil sie bei mässigerer Hitze schon sehr spröde im Feuer werden, nie direct im Kohlenfeuer erhitzen, sondern eben so wie Platintiegel, die gar nicht in Kohlen gestellt werden dürfen wegen Bildung von Kohlenplatin und Anschmelzen der Asche, stets in dünne eiserne oder Thontiegel stellen, nachdem man vorher den Boden der letzteren mit gebrannter Magnesia bedeckt hat. Ehe man die Tiegel in dem Ofen auf den Fuss setzt, bedeckt man letzteren mit feinem weissen Quarzsand oder auch mit feinem Kohlenpulver um das sonst fast nie ausbleibende Zusammenschmelzen zu verhindern.

Bei dem Schmelzen von Metallen im Tiegel ist man, namentlich wenn dieselben in feinvertheiltem Zustande eingesetzt werden, häufig genöthigt einen »Fluss« (s. d. Art. Bd. III, S. 169) anzuwenden, um das Zusammenlaufen der einzelnen Partikel zu befördern. Ist das Metall ein leicht oxydirbares, so pflegt man schwarzen Fluss zu benutzen, der die oxydirte Oberfläche reducirt. So ist es z. B. nur mit Hülfe von schwarzem Fluss möglich, Bleischrot einzuschmelzen, weil sonst die oxydirte Oberfläche das Metall jedes Kornes von dem anderen getrennt hält und selbst starkes Rühren nur eine sehr unvollständige Vereinigung des Metalls bewirkt. Häufig dient der Fluss auch zugleich als Decke, um die Einwirkung der Luft während des Schmelzens zu hindern, hierzu benutzt man oft Borax, Kochsalz oder Salmiak, Fette u. dergl. oder auch Holzkohlenpulver, sogenannte »Stübbe«, oder Pulver von nicht backenden Steinkohlen, wo man zu leichtes Wegbrennen der Holzkohle fürchtet. Bei der Anfertigung von Metalllegirungen befolgt man sehr verschiedene Vorschriften, um die Mischung möglichst gleichförmig zu machen und von den einzelnen Metallen möglichst wenig durch Abbrand zu verlieren. Als allgemeine Regel lässt sich nur aufstellen, dass man durch mehrmaliges Umschmelzen eine gleichmässigere Mischung der Bestandtheile erzielt und dass man kein Metall oder keine Legirung heisser ausgiessen soll, als eben erforderlich, damit es genügend flüssig während des Einlaufens in die Form bleibe. Der Guss in übermässiger Hitze veranlasst nicht allein ein übermässiges Schwinden und Einsinken bei der Abkühlung, er bewirkt nicht nur, dass die zuerst erstarrten Aussenflächen des Gussstücks dem spät erstarrenden inneren Theil nur unvoll-

ständig folgen können, wo durch starke Spannung oft ein Springen bei und nach der Abkühlung erfolgt und grosse Porosität der Masse veranlasst wird, sondern er begünstigt auch die Ausscheidung krystallinischer, schwerer schmelzbarer Legirungen in der leichter schmelzbaren, zuletzt erstarrenden Masse, welches in den meisten Fällen nicht wünschenswerth ist, beim Kanonenguss freilich gesucht wird. Das Zink verliert durch heissen Guss seine Dehnbarkeit so, dass es sehr schwierig zu walzen ist, und zugleich wird es weit weniger angreifbar durch Säuren (Bolley). Das Letternmetall zeigt nach dem Erstarren, wenn es zu heiss gegossen worden ist, einen feinkörnigen grauen Bruch und ist selbst bei Anwendung von viel Antimon ziemlich weich, in dünnen Lettern langsam biegsam, während möglichst kalt gegossen dasselbe einen grob krystallinischen Bruch zeigt, nicht gebogen werden kann ohne kurz abzubrechen, und bei guter Composition mit dem Messer keine zusammenhängende Spähne zu schneiden gestattet und dabei einen knirschenden Ton hören lässt.

Bei den Legirungen von Kupfer mit Gold oder Silber zieht sich das edle Metall um so stärker nach der Mitte zusammen, je heisser man giesst und je langsamer die Erstarrung stattfindet. Hat man Metalle von sehr verschiedenem Schmelzpunkt zu legiren, so ist es am besten, erst eine Legirung der schwer schmelzbaren mit wenig von dem leicht schmelzbaren herzustellen, indem man das schwer schmelzbare Metall entweder zuerst allein schmilzt und dann allmälig das leichter schmelzbare zusetzt, mit der Vorsicht, dass dadurch keine Erstarrung erfolgt, oder man schmilzt das leichter schmelzbare und setzt allmälig das schwerer schmelzbare hinzu, welches sich dann in letzterem auflöst. Das letztere Verfahren ist jedoch seltener rathsam, weil dabei viel des leichter schmelzbaren Metalls oxydirt zu werden pflegt, aber bei Zusammenschmelzen der Legirung mit mehr von dem leichter schmelzbaren Metall ist diese Methode in der Regel brauchbar (s. Art. Neusilber, Bd. V, S. 534; Messing, Bd. V, S. 211; Geschützmetall, Bd. III, S. 466).

Die Scheidungsprocesse in der Metallurgie sind fast sämmtlich auf die Schmelzung, die chemische Einwirkung der schmelzenden Körper auf einander, oder auf Einwirkung des Kohlenstoffs, wie anderen Brennmaterials oder des Sauerstoffs der überschüssig zugeführten atmosphärischen Luft, auf die zu reducirenden oder zu oxydirenden Bestandtheile des Schmelzgutes und auf die endliche Scheidung der Producte durch ihre specifische Schwere im geschmolzenen Zustande basirt. Die meisten dieser Processe pflegen auch nicht in Tiegeln, sondern in Oefen, wo Brennmaterial und Erz gemengt verarbeitet wird, oder wo die Flamme direct das Erz in den Flammöfen umspült, vorgenommen zu werden.

Bei allen Erzschmelzungen, deren Zweck stets die Gewinnung regulinischen Metalles ist, hat man in der Regel die aus Silicaten von Erden und Alkalien bestehende Gangart zu entfernen; sie wird, wo nöthig, mit Hülfe passenden Zuschlages zu glasartigen Massen, den Schlacken, zusammengeschmolzen. Der Schwefelgehalt der Erze ist sehr häufig, und die Schwefelmetalle pflegen leicht zu einer homogenen Masse zusammenzuschmelzen; diese wird Stein genannt. Ist mehr Metall vorhanden, als von dem Schwefel gebunden werden kann, so sammelt sich dies unter der Schlacke und dem Stein metallisch als Regulus. Ist viel Arsen und Antimon zugegen, so scheidet sich zwischen Stein und regulinischem

Metall noch eine, jene Metalle enthaltende Schicht ab, welche Speise heisst. In besonderen Fällen findet jedoch diese Scheidung nicht in der angegebenen Schärfe statt. So schmilzt z. B. Blei und Schwefelblei in allen Verhältnissen zusammen und manche Schlacken lösen Schwefelzink in grosser Menge.

Die Metallurgen theilen die üblichen Schmelzungen, je nach den chemischen Aenderungen, welche sie dabei erzielen, in vier Classen:

1. die oxydirende Schmelzung,
2. die reducirende,
3. die solvirende,
4. die präcipitirende.

Diesen kann man noch anreihen das Separationsschmelzen und das Umschmelzen, z. B. des Roheisens u. s. w.

Durch die oxydirende Schmelzung bezweckt man die Ueberführung der im Schmelzgut vorhandenen, am leichtesten oxydirbaren Stoffe, und dadurch ihre Trennung von den minder oxydabeln Metallen. Ist der oxydirte Körper flüchtig, so entweicht er in Dampf- oder Gasform, z. B. die aus dem Schwefel sich bildende schweflige Säure, auch Antimon und Arsen werden auf dieselbe Weise entfernt. Wenn der oxydirte Körper bei der gegebenen Temperatur flüssig ist oder durch Zusatz einer anderen Substanz flüssig gemacht werden kann, schwimmt er auf dem darunter sich sammelnden weniger oxydabeln Metall und kann davon im geschmolzenen Zustande abgezogen oder nach dem Erkalten abgesprengt werden. Sie pflegt sich wegen der convexen Oberfläche der geschmolzenen Metallmasse an den Rand zu ziehen, wozu der heftige, auf die geschmolzene Masse geleitete Luftstrom ebenfalls beiträgt. Das beste Beispiel einer solchen Schmelzung giebt das Abtreiben von silberhaltigem Blei (s. Art. Abtreiben 2. Aufl. Bd. I, S. 63). Ist die oxydirte Substanz unschmelzbar, so pflegt sie sich ebenfalls auf dem geschmolzenen Metall zu sammeln und muss abgezogen werden.

Man benutzt nicht nur die atmosphärische Luft, indem man dieselbe mittelst eines starken Gebläses auf das im Flammofen schmelzende Gut leitet, als Oxydationsmittel, sondern auch andere Substanzen, welche die Eigenschaft besitzen, im schmelzenden Zustande Sauerstoff an leicht oxydirbare Körper abzugeben, z. B. Bleioxyd, schwefelsaures Eisen- und Kupferoxyd, basisch kieselsaures Eisenoxydul und Salpeter.

Im Allgemeinen kann man den Satz aufstellen, dass beim Zusammenschmelzen von Oxyden der schweren Metalle mit Metallen, mit Ausnahme derjenigen der edlen Metalle, stets wenigstens eine theilweise Oxydation des Metalles erfolgt, und dass die Menge des neugebildeten Oxydes von der relativen Menge des angewandten Oxydes und von dem Grade, in welchem sich das Metall elektropositiv zum Oxyd oder umgekehrt das Oxyd elektronegativ zum Metall verhält, abhängt (Scheerer [1]). Die Wirkung des Bleioxyds auf Schwefelmetalle haben wir genau durch Berthier's [2]) Untersuchungen kennen gelernt.

Die schwefelsauren Salze des Kupfers und Eisens wirken ähnlich wie schwefelsaures Bleioxyd (Mitscherlich [3]). Das basisch-kieselsaure Eisenoxydul, $6\,FeO + SiO_3$ das Eisenoxydulsubsilicat der Metallurgen,

---

[1]) Dessen Metallurgie Bd. I, S. 18. — [2]) Pogg. Annal. d. Phys. Bd. XV, S. 278, aus Annal. de chim. T. XXXIX, p. 254. — [3]) Lehrb. d. Chem. 2te Aufl. Bd. II, 2te Abth., S. 286.

dient bei dem Frischprocess des Gusseisens zu Stabeisen vorzüglich zur Oxydation von darin enthaltenem Schwefel, Silicium und Kohle (s. Art. Eisen).

Die reducirende Schmelzung bezweckt die Trennung des Sauerstoffs von oxydirten Metallverbindungen, und dienen als Reductionsmittel fast nur Kohle, Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoff und Wasserstoffgas, ausserdem in Eisenhohöfen das sich bildende Cyankalium (s. Art. Gichtgase, Bd. III, S. 491). Die Desoxydation der Oxyde, des Bleies, Wismuths, Antimons, Nickels, Kobalts, Kupfers findet schon bei mehr oder minder starker Rothgluth, die der Mangan-, Chrom-, Zinn-, Zinkoxyde erst bei Weissgluth statt, und zwar ist eine höhere Temperatur erforderlich, wenn nur Kohle und Kohlenoxyd einwirken, als wenn gleichzeitig Kohlenwasserstoff und Wasserstoff mitwirken.

Bei der solvirenden Schmelzung bezweckt man, durch Zusatz von Bleioxyd, Kieselerde, Alkali- und Erdsalzen mancher kieselsaurer Verbindungen (Schlacken) oder von Schwefelmetallen gewisse Theile des Schmelzgutes in Gemeinschaft mit diesen in feurigen Fluss zu bringen.

Bleioxyd löst die meisten Oxyde mit Leichtigkeit auf (s. Art. Abtreiben). Kieselerde kann im reinen Zustande nützlich sein, um Erden und Metalloxyde in glasartige Massen zu verwandeln, auch kieselerdehaltige Gemenge wie Granit dienen oft zu demselben Zwecke, Flussspath macht kieselerdereiche Erze leichtflüssig. Borax ist in den meisten Fällen zu kostspielig, aber ein sehr wirksames Lösungsmittel. Die durch richtige Beschickung gebildeten glasartigen Schlacken, kieselsaure Verbindungen der Erden, Alkalien und Metalloxyde, vermögen häufig noch viel Oxyde zu lösen, und finden deshalb eine ausgedehnte Anwendung bei dem solvirenden Schmelzen.

Von den Metallen dient das Blei, um aus Schwefelmetallen Gold und Silber auszuziehen. Werden z. B. 11 Thle. Blei mit 3 Thln. gold- und silberhaltigem Schwefelkupfer zusammengeschmolzen, so bildet sich ein mechanisches Gemenge von zwei Legirungen, deren eine 1 Thl. Blei auf 3 Thle. Kupfer und nur sehr wenig Gold und Silber enthält, die andere besteht aus dem übrigen Blei mit fast allem Gold und Silber. Erwärmt man die Masse nach dem Erstarren vorsichtig, so fliesst das gold- und silberhaltige Blei ab, während die Kupferlegirung in Schwammform ungeschmolzen zurückbleibt (s. Art. Saigern, Bd. VII, S. 55.)

Durch Zusatz von Schwefeleisen zu Erzen, die nur wenig Silber und Gold und viel Bergart enthalten, kann man aus denselben das Gold und Silber ausziehen, welches sich mit dem schmelzenden Stein vereinigt und aus diesem durch Schmelzen mit Blei gewonnen werden kann.

Unter präcipitirender Schmelzung versteht man die Trennung eines Metalls von Schwefel durch Schmelzen mit einem anderen Metall, welches grössere Verwandtschaft zu dem Schwefel besitzt. So wird z. B. das Blei aus schmelzendem Schwefelblei durch Eisen präcipitirt.

Von den Metallen: Kupfer, Eisen, Zinn, Zink, Blei, Silber, Antimon, Arsen, hat das erste die stärkste, das letzte die schwächste Affinität zum Schwefel, die übrigen verhalten sich der Reihenfolge nach ähnlich. Je weiter zwei Metalle in dieser Reihe von einander abstehen, desto leichter, je näher sie einander stehen, desto weniger leicht entschwefeln, präcipitiren, die dem Kupfer am nächsten stehenden Metalle die dem Arsen zunächst gestellten Schwefelmetalle (Fournet).

Bei der praktischen Ausführung der metallurgischen Schmelzprocesse pflegen einige, bisweilen alle, hier neben einander erwähnten Schmelzungen gleichzeitig stattzufinden. Schmilzt man z. B. ein Erz, welches aus Schwefelblei mit eingemengter Gebirgsart besteht, mit Eisenoxyd und einer zweckmässig gewählten Schlacke, so solvirt letztere die Gebirgsart, das Eisenoxyd wird zu Oxydul reducirt, wirkt oxydirend auf einen Theil des Schwefels des Schwefelbleies, der als schweflige Säure entweicht, und das sich bildende metallische Eisen präcipitirt das Blei aus dem noch übrigen Schwefelblei.

Separationsschmelzen nennt man das Aussaigern, die Bildung von Schwefelmetallen oder Arsenmetallen, um dadurch gleichsam ein neues Erz zu bilden, welches das zu gewinnende Metall in concentrirterem Zustande als das gebrochene Erz enthält. Man kann jedoch dieses Schmelzen füglich den solvirenden Schmelzen in den meisten Fällen zurechnen. *V.*

Schmelzfarben, Emailfarben sind schmelzbare Farben zum Färben von Glas, Porzellan, Email u. dgl. (s. u. Email).

Schmelzöfen s. Oefen (Bd. V, S. 629).

Schmelzpulver, Schnellfluss, Baumé's Schnellfluss. Mit diesem Namen bezeichnet man ein Gemenge von 3 Thln. Salpeter, 1 Thl. Schwefel und 1 Thl. Sägespähne, welches sich leicht anzünden lässt und mit solcher intensiven Wärmeentwickelung verbrennt, dass ein darin befindliches Stückchen Kupfer oder Silber unter Bildung von Schwefelmetall augenblicklich schmilzt.

Schmelzpunkt ist die Temperatur, bei der ein starrer Körper durch Zuführung von Wärme in den flüssigen Zustand übergeführt, oder geschmolzen wird. Wird umgekehrt einer Flüssigkeit Wärme entzogen, so tritt bei manchen leicht, unter passenden Umständen wohl bei allen, ein Erstarren oder Festwerden ein. Die Temperatur, bei der dies geschieht, heisst Erstarrungspunkt oder Gefrierpunkt.

Die Erscheinungen, welche beim Schmelzen auftreten, sind keineswegs bei allen Körpern dieselben, manche bleiben vollkommen fest, elastisch, spröde bis zum Schmelzpunkte, wie z. B. das Eis, andere werden beim Erwärmen, ehe sie schmelzen, weich, verlieren ihre Elasticität, wenigstens grösstentheils, wie z. B. Glas, Eisen. Die meisten Körper dehnen sich im Momente des Schmelzens aus, d. h. sie haben bei der Temperatur des Schmelzpunktes als flüssige Körper ein grösseres Volumen oder eine geringere Dichte, als ihr Volumen oder ihre Dichte bei dieser Temperatur im festen Zustande ist; andere, wie namentlich das Eis, ziehen sich beim Flüssigwerden zusammen.

Wird ein starrer Körper bis zu seinem Schmelzpunkte erhitzt, und wird ihm noch ferner Wärme zugeführt, so sieht man jetzt die Temperatur nicht mehr steigen; die zugeführte Wärme wird dazu verwendet, die Cohäsion des festen Körpers zu überwinden, ihn flüssig zu machen oder zu schmelzen. Die zugeführte Wärme wird, wie man sagt, gebunden oder latent, durch das Thermometer nicht unmittelbar erkennbar.

Die Mittheilung dessen, was die Erfahrung über die aus diesen Erscheinungen sich ergebenden Fragen gelehrt hat, ist der Gegenstand dieses Artikels, wobei aber einentheils die durch chemische Zersetzung

herbeigeführte Schmelzung unter „Schmelzen", und die Bestimmung der latenten Wärme dem Artikel Wärme vorbehalten bleibt.

Wir behandeln zuerst die Frage: ist der Schmelzpunkt eine bei derselben Substanz von äusseren Umständen unabhängige Temperatur, oder hängt er von solchen ab und wie?

Bis vor wenigen Jahren war man der Ansicht, der Schmelzpunkt sei von äusseren Umständen unabhängig, eine Constante für eine gegebene Substanz, bis James Thomson[1]) darauf aufmerksam machte, dass der Schmelzpunkt des Eises nach der sogenannten mechanischen Theorie der Wärme von dem Drucke, unter welchem das Eis steht, abhängig sein müsse, welches William Thomson[2]) bald darauf experimentell bestätigte. Er füllte den Oerstedt'schen Wassercompressionsapparat mit Wasser und klaren Eisstücken, zwischen welche er ein empfindliches Aetherthermometer und ein Manometer brachte. Die Temperatur des Gemenges sank, als der Druck vermehrt wurde. Er fand:

Beobachteter Druck	Temperaturerniedrigung		Differenz
	beobachtet	berechnet	
8,1 Atmosph.	0,°106 F.	0,°112 F.	+ 0,006
16,8 «	0,°232 »	0,°238 »	+ 0,006

Die beobachteten Temperaturen sind hier die Schmelzpunkte, welche also bei Wasser tiefer sinken, wenn der Druck grösser wird.

Die Formel, welche die mechanische Wärmetheorie für die Temperaturveränderung dt bei einer Erhöhung des Drucks um dp giebt, ist nach Clausius:

$$dt = \frac{a + t}{A} \quad \frac{\gamma - \lambda}{L} \, dp,$$

wo

t die Temperatur,
$a = 273^0$ C.,
A das mechanische Aequivalent der Wärmeeinheit = 423,55 Kilogrammmeter,
L die latente Wärme der Flüssigkeit,
γ das Volumen von einer Masseneinheit des flüssigen Körpers,
λ das Volumen von einer Masseneinheit des festen Körpers,
dp aber die Zunahme des Drucks auf die Flächeneinheit ist.

Man sieht, dass diese Formel für eine Erhöhung des Druckes eine Erhöhung der Temperatur, also ein Steigen des Schmelzpunktes giebt, wenn $\gamma > \lambda$, d. h. wenn der schmelzende Körper sich ausdehnt, dagegen eine Erniedrigung, wenn sich der betrachtete Körper beim Schmelzen zusammenzieht, wie dies beim Eis der Fall ist.

Für Wasser hat man, wenn man als Einheiten das Meter und das Kilogramm nimmt:

$$\gamma = 0{,}001000$$
$$\lambda = 0{,}001092$$
$$L = 80.$$

---

[1]) Edinb. Trans. T. XVI, Part. 5. 1850. — [2]) Phil. Mag. [3.] T. XXXVII, p. 123.

Will man endlich die Druckerhöhung in Atmosphären messen, so hat man für dp in obige Formel

$$10336\, dp$$

zu setzen. Damit und mit $t = 0$ wird obige Formel

$$dt = -0{,}00766\, dp$$

in Celsius'schen Graden, oder für Fahrenheit'sche

$$dt = -0{,}0138\, dp.$$

Nach dieser Formel sind die oben berechneten Werthe bestimmt.

In neuester Zeit hat Mousson[1]) die obigen Versuche wiederholt und gefunden, dass der Schmelzpunkt des Eises für die Zunahme des Druckes um eine Atmosphäre um 0,00747° C. sinkt, wofür die Theorie 0,00766° C. giebt. Er brachte es aber auch noch dahin, durch Vergrösserung des Drucks den Schmelzpunkt soweit zu erniedrigen, dass er bis — 18° C. sank, d. h. er brachte Eis bei dieser Temperatur durch erhöhten Druck zum Schmelzen. Die Grösse des Drucks, bei welchem dies eintrat, konnte nicht bestimmt werden.

Dass der Schmelzpunkt bei Körpern, welche sich beim Flüssigwerden ausdehnen, bei zunehmendem Drucke höher steigt, hat Bunsen[2]) schon früher bei Wallrath und Paraffin nachgewiesen, dasselbe ist neuerdings von Hopkins für Wachs, Stearin und Schwefel gezeigt worden.

Aus diesem ergiebt sich also, dass die Temperatur des Schmelzens eines Körpers von dem Drucke abhängt, unter welchem er steht, dass aber, so weit man die Sache untersucht hat, und wie aus obiger Formel hervorgeht, eine Vermehrung des Drucks um selbst mehrere Atmosphären diese Temperatur nur sehr wenig ändert, so dass man in der Regel von der Betrachtung dieses Drucks ganz absehen kann. Für die strenge Wissenschaft wird man aber als Schmelzpunkt eines Körpers die Temperatur definiren, bei welcher er unter dem Drucke einer Atmosphäre schmilzt.

Unmittelbar an die Frage nach dem Schmelzpunkte reiht sich die Frage nach dem Erstarrungspunkte, d. h. nach der Temperatur, bei welcher der flüssige Körper durch Entziehen von Wärme fest wird. Fahrenheit hat wohl zuerst beobachtet, dass man Wasser weit unter den Schmelzpunkt des Eises oder unter 0° abkühlen könne, ohne dass es gefriert. Er hatte Regenwasser in einer Glaskugel während des Kochens luftleer eingeschlossen, und fand dasselbe bei einer Kälte von ungefähr — 10° C. noch flüssig. Als er die Spitze der angeschmolzenen Röhre abbrach, so dass Luft zutreten konnte, füllte sich die Kugel plötzlich mit Eis. Dieser Versuch wurde später vielfach wiederholt und wird jetzt gewöhnlich so angestellt. Man bringt reines Wasser in eine Glasröhre, welche in eine feine Spitze ausgezogen ist, erhitzt dieses Wasser bis es siedet, und schmilzt während des Siedens die feine Spitze zu. Um die Temperatur beobachten zu können, ist zuvor ein Thermometer so in die Glasröhre eingeschmolzen worden, dass seine Kugel in das Wasser taucht. Diese Glasröhre mit Wasser setzt man in eine Kälte machende Mischung, und kann auf diese Weise das ruhig stehende Wasser bis zu — 12° C. und — 15° C. erkalten, ohne dass es gefriert. Eine Erschütterung reicht aber hin, um jetzt ein rasches Erstarren hervorzurufen, wobei die Temperatur schnell auf 0° steigt. Dasselbe gelingt in einer offenen Röhre, wenn man

[1]) Pogg. Annal. Bd. CV, S. 161. — [2]) Pogg. Annal. Bd. LXXXI, S. 564.

das Wasser mit einer Schicht Oel bedeckt, wie Gay-Lussac gezeigt hat. Mousson zeigte, dass Wasser in ganz kleinen Kügelchen unter $1/2$ Millimeter Durchmesser auf Sammt, feinbestäubter Oberfläche und anderen von Wasser nicht benetzten Flächen weit unter 0° abgekühlt werden kann, ohne dass es gefriert. Berührung mit einer Nadel führt das Erstarren herbei. Wasser in Capillarröhren von Durchmessern unter 0,7 Millimeter erstarrte nicht bei einer Temperatur, die — 5° C. bis — 7° C. betrug, während es in Röhren von mehr als 0,9 Millimeter Durchmesser gefroren war. In den ersten Röhren brachten auch Erschütterungen kein Erstarren hervor.

Alle diese Erscheinungen zeigen, dass beim Wasser unter Null zwei Gleichgewichtszustände der Moleküle möglich sind; bei dem ersten ist es flüssig, bei dem zweiten ist es fest; der erste ist labil, und jede Bewegung der Wassertheilchen gegen einander führt dieselben in die zweite stabile Gleichgewichtslage, der des festen Eises.

Jede äussere Ursache, welche die Bewegung der Wassertheilchen hindert, ist eine Erschwerung des Gefrierens, des Ueberführens in den stabilen Gleichgewichtszustand. Ist Luft vorhanden, so wird diese zum Theil absorbirt, wenn die Temperatur sinkt, und verhindert so die Ueberschmelzung, d. h. das Flüssigbleiben unter Null. Bei kleinen Kügelchen oder dünnen Wasserfäden in Haarröhrchen ist die Oberfläche weniger beweglich als die inneren Theilchen, und die Theilchen der Oberfläche werden also die neue Anordnung der Theilchen im Inneren, welche das Erstarren erfordert, um so mehr verhindern, je grösser die Oberfläche gegen das Volumen ist, je kleiner die Durchmesser der Kügelchen oder der Haarröhrchen sind. Damit erklärt sich auch das Dasein von Dampfbläschen in der Atmosphäre dort, wo die Temperatur weit unter Null liegen muss, und wo das Vorhandensein solcher Dampfbläschen optische Erscheinungen als nothwendig verlangen.

Eine Ueberschmelzung, d. h. ein Flüssigbleiben bei Temperaturen unter dem Schmelzpunkte, hat man auch bei anderen Körpern beobachtet, so bei Schwefel, Phosphor, Zinn. Von dem erstgenannten hat Frankenheim mikroskopische Kügelchen, Wochen lang der Luft und dem Staube ausgesetzt, flüssig gesehen. Ueberall aber stellt sich beim Erstarren der Schmelzpunkt schnell wieder her, wenn nicht, wie man dies beim Stearin beobachtet hat, in der Nähe des Schmelzpunktes sich verschiedene isomere Zustände bilden. Abgesehen hiervon, ist also der Erstarrungspunkt und der Schmelzpunkt dieselbe Temperatur.

Bei Wasser, welches Salz in nicht zu grosser Menge aufgelöst enthält, liegt, nach Despretz[1]), der Erstarrungspunkt tiefer als bei reinem Wasser. Die Auflösung lässt sich selbst unter Umrühren ein und mehrere Grade unter den Erstarrungspunkt abkühlen; beim Erstarren scheidet sich Eis aus und die Temperatur steigt, aber nicht auf Null, sondern auf eine von der Art und Menge des aufgelösten Salzes abhängige Temperatur unter Null.

Das Weich- und Biegsamwerden vor dem Schmelzen kann bei den zusammengesetzten Körpern, wie z. B. beim Glas, vielleicht davon herrühren, dass der eine der Gemengtheile schmilzt und mit den anderen, noch starren Theilen, mit welchen er innig gemengt ist, einen Körper bildet,

---

[1]) Compt. rend. 1837, T. II, p. 19; Pogg. Annal. Bd. XLI, S. 492.

dessen Eigenschaften zwischen denen der festen und der flüssigen Körper in der Mitte stehen. Diese Erklärung passt aber nicht mehr dort, wo man es mit einem einfachen Körper zu thun hat, wie beim Eisen oder Platin. Beim ersten hat man noch die Erklärung versucht, dass in den Poren eine theilweise Oxydation eingetreten, und dass so zwischen die festen Eisentheile in hoher Temperatur geschmolzene Eisenoxyduloxydtheile treten, welche die Bildfähigkeit des roth- oder weisswarmen Eisens bedingen; beim Platin wäre aber diese Erklärungsweise durchaus nicht zulässig, wie auch die grosse Ductilitat mancher Metalle weit unter ihrem Schmelzpunkte dieser Anschauungsweise entgegentritt. Das Weichwerden vor dem Schmelzen zeigt sich häufig bei amorphen Körpern z. B. Harz u. dergl.

Die meisten Körper dehnen sich im Momente des Schmelzens aus, manche dagegen ziehen sich zusammen. So hat Eis von 0^0 ein grösseres Volumen als Wasser von 0^0, und schwimmt daher auf diesem; eine bekannte Erfahrung. Für Eis beträgt die Ausdehnung beim Gefrieren nach Thomson 0,09, Pl. Heinrich 0,105, Osann 0,079, Le Royer und Dumas 0,053, Plücker 0,09195, Brunner 0,0893, Kopp 0,102 des Volumens des Wassers bei 0^0 C.

Die Eigenschaft, beim Erstarren sich auszudehnen, ist noch bei mehreren krystallinischen Körpern beobachtet worden, so beim Wismuth, Kupfer. Beim Wismuth hat Marx diese Ausdehnung zu $^1/_{32}$ des Volumens ungefähr berechnet. R. Schneider hat aber seitdem nachgewiesen, dass diese Bestimmung unrichtig und wahrscheinlich zu gross ist für reines Wismuth. Nur für wenige Körper hat man die Grösse der Volumveränderung genau bestimmt. Die genauesten und vielfältigsten Messungen hat man von Kopp[1]). Nach ihm beträgt die Ausdehnung beim Schmelzen:

		Schmelzpunkt.
Phosphor	0,0343	44^0 C.
Schwefel-Krystalle von Girgenti . .	0,0500	115 »
Wachs	0,00423	64 »
Stearinsäure	0,1100	70 »
Stearin	0,0496	60 »
Krystallisirtes Chlorcalcium ($CaCl + 6$ aq.)	0,0965	29 »
Neutrales Phosphorsaures Natron ($2 NaO . HO . {}_cPO_5 + 24$ aq.) . .	0,0509	35 »
Unterschwefligsaures Natron ($NaO . S_2O_2 + 5$ aq.)	0,0510	45 »
Rose's leichtflüssige Metalllegirung (2 Thle. Wismuth, 1 Thl. Zinn und 1 Thl. Blei)	0,0155	95 bis 98^0 C.

Nach Billet soll die Ausdehnung des Jods beim Schmelzen 0,2025 betragen; der Schmelzpunkt 107^0 C.

Die Temperatur, bei welcher ein Körper schmilzt, kann man so bestimmen, dass man einen Theil des Körpers schmilzt und dann den ungeschmolzenen Körper dieser Art in die geschmolzene Masse einbringt, dabei eine langsame Zuführung von Wärme einleitet, und nun sieht, welche Temperatur das gehörig bewegte Gemenge von festem und

[1]) Liebig's Annal. Bd. XCIII, S. 129.

flüssigem Körper annimmt. Soll der Schmelzpunkt richtig erkannt werden, so muss die Temperatur längere Zeit constant bleiben. Dies ist die gewöhnlich bei der Bestimmung des sogenannten Eispunktes gebräuchliche Beobachtungsweise, welche man auch dort, wo man Material genug hat, anwenden kann.

Häufiger wird die Beobachtung des Erstarrungspunktes ausgeführt, welcher nach dem oben Angeführten mit dem Schmelzpunkte zusammenfällt. Man lässt hierzu ein nicht zu kleines Quantum des zu untersuchenden Körpers schmelzen und beobachtet die Temperatur, welche ein in diesen getauchtes Thermometer zeigt. Beim langsamen Abkühlen tritt bei der Erstarrung ein längeres Verweilen des Thermometers ein und die hierbei stattfindende Temperatur ist der Schmelzpunkt.

Dieses Verfahren ist nur dort anwendbar, wo man eine hinreichende Menge der Substanz hat und wo die Temperatur die durch das Quecksilberthermometer angebbare nicht übersteigt.

Hat man nur sehr kleine Quantitäten der zu untersuchenden Substanz, so bringt man diese wohl in sehr dünnwandige vor der Lampe ausgezogene ganz feine Glasröhren, erhitzt diese langsam in Wasser, wenn der zu bestimmende Schmelzpunkt zwischen 0^0 und 100^0 C. liegt, und beobachtet, wann die Glasröhre durchsichtig wird. Diese Methode setzt also voraus, dass der feste Körper undurchsichtig und der flüssige in dünnen Schichten durchsichtig sei. Es ist klar, dass diese Methode den Schmelzpunkt etwas zu hoch geben muss, um so mehr, je dickwandiger die Glasröhre ist und je schneller das Wasser erwärmt wird.

Eine andere Methode, den Schmelzpunkt zu bestimmen, hat Bouis[1]) angewandt, welche für in Wasser nicht lösliche Substanzen anwendbar ist. Er zieht eine dünnwandige Glasröhre in eine sehr enge Röhre aus, und füllt den engeren Theil, der nach unten gekehrt wird, mit der geschmolzenen Substanz aus. Nach dem Erstarren bringt er diesen Apparat in Wasser, welches langsam erwärmt wird. Im Momente des Schmelzens wird die theilweise geschmolzene Substanz durch den Druck des Wassers in die Höhe getrieben, wenn sie, wie dies vorausgesetzt wird und bei den Versuchen von Bouis der Fall war, leichter als Wasser ist. Man bestimmt die Temperatur des Wassers, bei welcher diese Erscheinung eintritt.

Pohl bestimmt den Schmelzpunkt in folgender Weise: er taucht die Kugel eines empfindlichen Thermometers momentan in die geschmolzene Masse; nach dem Herausziehen wird sie mit einer dünnen Schicht der zu prüfenden Substanz überzogen sein, die meistens mit vorstehenden scharfen Kanten und Ecken versehen ist. Dieses Thermometer wird nun mittelst eines Korkes in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre befestigt, so dass die Kugel wenigstens 6 Millimeter von dem Boden und einige Millimeter von der Seitenwand des Glasrohrs entfernt ist. Beim Erhitzen des Rohrs beobachtet man durch eine Loupe an den scharfen Kanten und Ecken das Eintreten des Schmelzens, und nimmt die hierbei beobachtete Temperatur für den Schmelzpunkt.

Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes hat man, wie bei jeder Bestimmung einer Temperatur, die Angabe des Thermometers wegen der

---

[1]) Annal. de chim. et phys. [3.] T. XLIV, p. 152.

Temperatur des nicht eingetauchten Theils des Thermometers zu corrigiren, was für das Quecksilberthermometer nach der Formel

$$+\frac{n\,(t - t_0)}{\alpha - (n - t_0)}$$

geschieht. In dieser ist

n die Zahl der Grade, welches das Quecksilber ausserhalb des geschmolzenen Körpers einnimmt,

t die Angabe des Thermometers,

t_0 die Temperatur der Umgebung, gewöhnlich des Zimmers, und

$\frac{1}{\alpha}$ die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers gegen das Glas, aus welchem das Thermometer besteht, wofür man 6400 annehmen kann, wenn die Grade 100theilige sind.

Es ist zu bemerken, dass die Correction, welche diese Formel giebt, nothwendig zu gross ist, weil die Ableitung derselben annimmt, Quecksilber und Glas haben, so weit sie nicht eingetaucht sind, dieselbe Temperatur wie die umgebende Luft. Beobachtungen des Siedepunktes des Wassers einmal mit ganz eingetauchtem Stiele des Thermometers, das andere Mal mit mehr oder weniger eingetauchtem Stiele, haben nun ergeben, dass die Fehler der Correctionen bei dem gebrauchten Thermometer ungefähr $^1/_8$ der Correction betragen, so dass man für dieses Thermometer die obige Formel mit $^7/_8$ zu multipliciren hätte. Bei dieser Unsicherheit wird man auch statt der obigen Formel die genäherte

$$\frac{1}{\alpha}\, n\, (t - t_0) \text{ oder etwa } 0{,}000154\, n\, (t - t_0)$$

gebrauchen können, welche Kopp anwendet. Nach der obigen Bemerkung würde aber die Correction noch genauer durch die Formel

$$0{,}000135\, n\, (t - t_0)$$

gegeben, wo aber der Coëfficient in etwas von der Dicke des Glases im Stiele des Thermometers abhängt.

Man darf diese Correction nicht als unbedeutend vernachlässigen, wie dies so häufig geschieht; sie beträgt z. B. bei der Bestimmung des Schmelzpunktes des salpetersauren Natrons bei Person nach seiner Rechnung 13°,9, nach der zuletzt mitgetheilten Formel immer noch 11°,3 C. Die erste Rechnung setzt den Schmelzpunkt auf 298 + 13,9 = 311°,9, die zweite auf 309°,3 C..

Für höher liegende Schmelzpunkte sollten die Angaben des gebrauchten Thermometers auf die des Luftthermometers reducirt werden, was wohl in den wenigsten Fällen geschehen ist, und in der Regel wird allerdings diese Correction ganz in die Fehler der Beobachtung und die Unsicherheit der ersten Correction fallen. So beträgt diese Correction für die Bestimmung des Schmelzpunktes des salpetersauren Natrons, welche Person gegeben hat, 1°,4 C., wonach er den Schmelzpunkt auf 311,9 — 1,4 = 310°,5 C. setzt, während die zweite Rechnung 309,3 — 1,4 = 307°,9 C. giebt.

Für die Bestimmung solcher Körper, bei welchen wegen der hohen Temperatur das Quecksilberthermometer nicht mehr angewendet werden kann, hat man die verschiedenen pyrometrischen Methoden anzuwenden gesucht.

Die Angaben, welche man aus den älteren Versuchen mit dem

Wedgewood'schen Pyrometer reducirt hat auf die gewöhnliche Temperaturscale, haben keinen Werth; sie sind so weit weg von den später gefundenen Schmelzpunkten, wie z. B. 12000° C. für Eisen von 1500° bis 1600°, dass man diese Angaben nicht zu berücksichtigen hat. Den meisten Werth haben die Bestimmungen von Daniell, welcher die ungleiche Ausdehnung des Platins oder Eisens und des Graphits beobachtete, und die Bestimmungen von Pouillet, welche mit Hülfe eines Luftthermometers mit Platingefäss, und andere, wohl die meisten, welche mit einer thermoelektrischen Kette aus Eisen und Platin erhalten worden sind.

Auch die specifische Wärme der Körper hat man benutzt, um mit Hülfe der Mischungsmethode die Temperatur eines Raumes zu bestimmen, in welchem ein Körper schmilzt; ebenso hat man auch den geschmolzenen Körper unmittelbar in Wasser gebracht und aus der Temperaturerhöhung die Schmelztemperatur zu bestimmen gesucht. Dass hier unsere nur mangelhafte Kenntniss der specifischen Wärme bei höheren Temperaturen und die meist völlige Unkenntniss der latenten Wärme des geschmolzenen Körpers nur sehr unsichere Resultate erwarten lassen, ist klar.

Die Schmelzpunkte der Körper sind von den verschiedenen Beobachtern oft sehr verschieden angegeben, so z. B. für das Blei zu 282° C. (Newton), 262° C. (Biot), 326° C. (Person), 312° C. (Morveau), 332° C. (Dalton), 325° C. (Rudberg), 334° C. (Kupffer); die Angabe von Biot ist wahrscheinlich nach Graden Réaumur's, 262° R. = 328° C., was nahe mit Person's Angabe übereinstimmt.

Der Schmelzpunkt der Elemente ist sehr verschieden, vom Chlor, das noch nicht bei — 110° C. fest wird, bis zum Bor und Kohlenstoff, die selbst vor dem Knallgasgebläse nicht haben geschmolzen werden können.

Auch bei den Metallen liegen die Schmelzpunkte zum Theil sehr niedrig (Quecksilber — 40,5° C., Kalium + 55° C., Natrium 90° C., Lithium 180° C., Zinn 230° C., Blei 326° C., Zink 415° C., Silber 1000° C., Gold 1200° C., Eisen 1600° C.; noch höher die Schmelzpunkte von Nickel, Platin, Iridium u. a.). Bemerkenswerth ist das Verhalten der Metalllegirungen, die oft einen niedrigeren Schmelzpunkt haben als jedes der Metalle für sich; solche Legirungen zeigen oft zwei Erstarrungspunkte, nach Rudberg, indem sich Verbindungen nach bestimmten chemischen Proportionen abscheiden, so namentlich die Legirungen von Wismuth, Zinn, Blei, Zink, theils zu 2, zu 3 oder zu 4 vereinigt (s. die betreffenden Metalle und d. Art. Legirung Bd. IV, S. 811).

Wie bei den Elementen, liegen auch die Schmelzpunkte ihrer Verbindungen sehr verschieden (Schwefelwasserstoff — 85°, Kohlensäure — 56°, Zinnchlorid — 45°, Einfach-Schwefelsäurehydrat + 10°, krystallisirtes Chlorcalcium 29°, krystallisirtes neutrales phosphorsaures Natron 35°, schwefelsaures Ammoniak 140°, essigsaures Kali 202°, salpetersaures Kali 339°, essigsaures Natron 319°, salpetersaures Natron 313° C.). Auch hier findet sich zuweilen bei Gemengen ein niedrigerer Schmelzpunkt als bei den einzelnen Salzen, z. B. bei Kali- und Natronsalzen (s. Bd. VII, S. 124 u. 163). Ein Zusammenhang zwischen Schmelzpunkt und Zusammensetzung ist noch nicht nachgewiesen. Kremers [1]) hat sich in neuerer Zeit mit Versuchen dieser Art beschäftigt; bei Vergleichung

[1]) Poggend. Annal. Bd. C, S. 261; Bd. CI, S. 277.

des Schmelzpunktes solcher Elemente und Verbindungen, welche nach ihrem chemischen Verhalten der gleichen Gruppe oder Triade angehören, fand er, dass die Schmelzpunkte von einem Körper zum andern mit sehr wenigen Ausnahmen sich in gleicher Richtung ändern. Die Resultate dieser Untersuchung sind aber noch nicht so weit gediehen, um einfache Schlüsse zu erlauben.

Bei den organischen Verbindungen liegen die Schmelzpunkte auch sehr verschieden; abgesehen von den bei gewöhnlicher Temperatur gasförmigen Körpern, haben einzelne Flüssigkeiten, z. B. Alkohol, einen noch unter — 100° C. liegenden Schmelzpunkt; andere starre organische Körper zersetzen sich schon unterhalb des Schmelzpunktes, der deshalb hier unbekannt ist, so Holz, Stärkmehl u. a. Der Gedanke liegt nahe, ob bei homologen Verbindungen sich nicht auch constante Unterschiede im Schmelzpunkte zeigen, wie dies hinsichtlich des Siedepunktes (s. d. A.) der Fall ist. Dumas machte zuerst bei den fetten Säuren $C_nH_nO_4$ darauf aufmerksam, dass mit dem Werth von n auch der Schmelzpunkt steige; aber das ist nicht einmal immer der Fall, und dann ist die Differenz oft eine sehr verschiedene, wie aus nachstehender Reihe hervorgeht.

		Schmelzpunkt
Ameisensäure . . .	$C_2H_2O_4$ . . .	unter 0° C.
Essigsäure	$C_4H_4O_4$	+ 16 »
Buttersäure . . .	$C_8H_8O_4$ . .	nicht bei — 20 »
Valeriansäure . . .	$C_{10}H_{10}O_4$ . .	nicht bei — 15 »
Capronsäure . . .	$C_{12}H_{12}O_4$ . .	nicht bei — 19 »
Oenanthylsäure . .	$C_{14}H_{14}O_4$ . .	nicht bei — 17 »
Pelargonsäure . .	$C_{18}H_{18}O_4$	+ 31 »
Caprinsäure	$C_{20}H_{20}O_4$	+ 27 »
Coccinsäure	$C_{22}H_{22}O_4$	35 »
Laurostearinsäure .	$C_{24}H_{24}O_4$	43 »
Myristinsäure . . .	$C_{28}H_{28}O_4$	54 »
Behenmargarinsäure	$C_{30}H_{30}O_4$	55 »
Stillistearinsäure . .	$C_{30}H_{30}O_4$	61 »
Palmitinsäure . . .	$C_{32}H_{32}O_4$	62 »
Stearinsäure . . .	$C_{36}H_{36}O_4$	69 »
Arachinsäure . . .	$C_{40}H_{40}O_4$	75 »
Behensäure . . .	$C_{44}H_{44}O_4$	76 »
Cerotinsäure . . .	$C_{54}H_{54}O_4$	79 »
Melissinsäure . . .	$C_{60}H_{60}O_4$	88 »

Man sieht, dass hier die kohlenstoffreichere Säure oft selbst einen niedrigeren Schmelzpunkt hat, das zeigt sich namentlich bei den unteren Gliedern der Reihe; aber auch bei den späteren Gliedern steigt der Schmelzpunkt für C_2H_2 ganz verschieden: um 8° C. (Caprinsäure, Coccinsäure und Laurostearinsäure), bei anderen um 6° bis 7° C. (Palmitin-, Stearin-, und Arachinsäure); bei Cerotin- und Melissinsäure um 9° C., während er wieder bei anderen sich kaum um 1° C. verändert (Arachin- und Behensäure). Bei den unteren Gliedern zeigen sich ja noch grössere Abweichungen, selbst eine Abnahme des Schmelzpunktes bei steigendem Atomgewicht, so zwischen Essigsäure und Buttersäure um mehr als 36° C. u. a. m. Selbst wenn man animmt, dass die Schmelzpunkte zum Theil sehr wenig genau bestimmt sind, lässt sich hier keine constante Differenz herausfinden; möglich, dass manche Fettsäuren Gemenge sind, deren Schmelzpunkt nicht das Mittel der Bestandtheile ist (s. unten).

Dasselbe negative Resultat wie bei den fetten Säuren ergiebt sich bei anderen homologen Reihen:

Angelikasäure	$C_{10}H_8O_4$	45° C.
Hypogäasäure	$C_{32}H_{30}O_4$	35 »
Oelsäure	$C_{36}H_{34}O_4$	14 »
Elaidinsäure	$C_{36}H_{34}O_4$	48 »
Döglingsäure	$C_{38}H_{36}O_4$	16 »
Erucasäure	$C_{44}H_{42}O_4$	34 »

Hier zeigt sich bei steigendem Atomgewicht zum Theil ein starkes Fallen des Schmelzpunktes; und dieser ist bei der Oelsäure und der damit isomeren Elaïdinsäure sogar um 31° C. verschieden.

Ebensowenig lässt sich bei der Oxalsäurereihe ein Zusammenhang zwischen Zusammensetzung und Schmelzpunkt finden:

Oxalsäure	$C_4H_2O_8$	212° C.
Bernsteinsäure	$C_8H_6O_8$	180 »
Brenzölsäure	$C_{10}H_8O_8$	100 »
Adipinsäure	$C_{12}H_{10}O_8$	130 »
Pimelinsäure	$C_{14}H_{12}O_8$	114 »
Korksäure	$C_{16}H_{14}O_8$	125 »
Lepargylsäure	$C_{18}H_{16}O_8$	115 »
Sebacylsäure	$C_{20}H_{18}O_8$	127 »

Man kann hier wohl annehmen, dass die Säuren zum Theil nicht ganz rein waren, und dass geringe Mengen fremder Substanzen wesentlich verändernd auf den Schmelzpunkt einwirken können, wie dies namentlich aus den Versuchen über den Schmelzpunkt von gemengten Fettsäuren (s. unten) hervorgeht; einstweilen lässt sich aber auch hier keine Regelmässigkeit erkennen.

Auch bei neutralen homologen Körpern zeigt sich keine constante Differenz im Schmelzpunkt:

Acetamid	$C_4H_5NO_2$	78° C.
Butyramid	$C_8H_9NO_2$	115 »
Valeramid	$C_{10}H_{11}NO_2$	über 100 »
Oenanthylamid	$C_{14}H_{15}NO_2$	95 »
Palmitinamid	$C_{32}H_{33}NO_2$	78 »

Hanhart[1]) hat in neuester Zeit die Schmelzpunkte von Margarinsäure- und Stearinsäureverbindungen untersucht:

Margarinsäure ($C_{34}H_{34}O_4$)	+ 60° C.	
Margarinsaures Methyloxyd	27,5 »	
Margarinsaures Aethyloxyd	22 »	
Margarinsaures Amyloxyd	14 »	
Margarinsaures Capryloxyd	+ 8,5 »	
Stearinsäure ($C_{36}H_{36}O_4$)	+ 70	(69° C.)
Stearinsaures Methyloxyd	38 »	
Stearinsaures Aethyloxyd	31 »	
Stearinsaures Amyloxyd	25 »	
Stearinsaures Capryloxyd	— 4,5 »	

Die Stearinsäureäther schmelzen also um etwa 9° bis 13° C. höher als die analogen Margarinsäureverbindungen; das erstere ist die gleiche Differenz wie im Schmelzpunkt der freien Säuren. Dagegen erniedrigt sich

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXVII, S. 7.

der Schmelzpunkt der einzelnen Verbindungen einer und derselben Säure mit verschiedenen Alkoholradicalen; hier zeigt sich aber durchaus keine Regelmässigkeit. Es wären diese Versuche fortzusetzen; bei der leichten Veränderlichkeit des Schmelzpunktes durch Beimengungen muss aber hierbei auf vollständige Reinheit der Substanzen gesehen werden. Wie weit bei den Versuchen von Hanhart der Umstand von Einfluss ist, dass die Margarinsäure keine einfache Säure ist, sondern ein Gemenge von Palmitin- und Stearinsäure, bliebe auch zu ermitteln.

Bei Vergleichung des Schmelzpunktes verschiedener Substanzen kommt namentlich in Betracht, dass derselbe Körper mehrere Schmelzpunkte zeigen kann, wie Heintz das bei dem Tristearin nachgewiesen hat, welches bei 55° C. schmilzt, bei weiterem Erwärmen wieder trübe wird und bei 71,6° C. bleibend schmilzt. Hier sind weitere Beobachtungen anzustellen; dagegen ist es nicht zweifelhaft, dass die Körper im amorphen Zustande einen niedrigeren Schmelzpunkt haben, als wenn sie krystallisirt sind; Wöhler hat folgende Angaben zusammengestellt:

Amygdalin	schmilzt	krystallisirt	bei	160°	C.;	amorph	bei	90°	bis	100°	C.
Lithofellinsäure	»	»	»	205	»	»	»	105	»	110	»
Sylvinsäure	»	»	»	140	»	»	»	90	»	100	»
Zucker	»	»	»	160	»	»	»	90	»	100	»

Wie bei den Metalllegirungen zeigen auch hier Gemenge von Fettsäuren einen niedrigeren als den mittleren Schmelzpunkt, oft fällt dieser sogar unter den Schmelzpunkt der leichter schmelzbaren Säure. Gottlieb machte zuerst hierauf aufmerksam; Heintz[1]) hat darüber ausführliche Versuche angestellt.

Ein Gemenge von

90	Stearinsäure	und	10	Palmitinsäure	schmilzt	bei	67,2°	C.
80	»	»	20	»	»	»	65,3	»
70	»	»	30	»	»	»	62,9	»
60	»	»	40	»	»	»	60,3	»
50	»	»	50	»	»	»	56,6	»
40	»	»	60	»	»	»	56,3	»
35	»	»	65	»	»	»	55,6	»
30	»	»	70	»	»	»	55,1	»
20	»	»	80	»	»	»	57,5	»
10	»	»	90	»	»	»	60,1	»

Ein Gemenge von

90	Palmitinsäure	auf	10	Myristinsäure	schmilzt	bei	60,1°	C.
80	»	»	20	»	»	»	58,0	»
70	»	»	30	»	»	»	54,9	»
60	»	»	40	»	»	»	51,5	»
50	»	»	50	»	»	»	47,8	»
40	»	»	60	»	»	»	47,0	»
30	»	»	70	»	»	»	46,2	»
20	»	»	80	»	»	»	49,5	»
10	»	»	90	»	»	»	51,8	»

---

[2]) Pogg. Annal. Bd. XCII, S. 388; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCII, S. 295.

Ein Gemenge von

90	Myristinsäure	und 10	Laurostearinsäure	schmilzt	bei	51,8° C.
80	»	» 20	»	»	»	49,6 »
70	»	» 30	»	»	»	46,7 »
60	»	» 40	»	»	»	43,0 »
50	»	» 50	»	»	»	37,4 »
40	»	» 60	»	»	»	36,7 »
30	»	» 70	»	»	»	35,1 »
20	»	» 80	»	»	»	38,5 »
10	»	» 90	»	»	»	41,3 »

Ein Gemenge, bestehend aus

90	Palmitinsäure	und 10	Laurostearinsäure	schmilzt	bei	59,8° C.
80	»	» 20	»	»	»	57,4 »
70	»	» 30	»	»	»	51,5 »
60	»	» 40	»	»	»	51,2 »
50	»	» 50	»	»	»	47,0 »
40	»	» 60	»	»	»	40,0 »
30	»	» 70	»	»	»	38,3 »
20	»	» 80	»	»	»	37,1 »
10	»	» 90	»	»	»	41,5 »

Fettsäure, gemengt aus

90	Stearinsäure	und 10	Myristinsäure	schmilzt	bei	67,1° C.
80	»	» 20	»	»	»	65,0 »
70	»	» 30	»	»	»	62,8 »
60	»	» 40	»	»	»	59,8 »
50	»	» 50	»	»	»	55,5 »
40	»	» 60	»	»	»	54,4 »
30	»	» 70	»	»	»	48,2 »
20	»	» 80	»	»	»	47,8 »
10	»	» 90	»	»	»	51,7 »

Ein Gemenge aus

90	Stearinsäure	mit 10	Laurostearinsäure	schmilzt	bei	67,0° C.
80	»	» 20	»	»	»	64,7 »
70	»	» 30	»	»	»	62,0 »
60	»	» 40	»	»	»	59,0 »
50	»	» 50	»	»	»	55,8 »
40	»	» 60	»	»	»	50,8 »
30	»	» 70	»	»	»	43,4 »
20	»	» 80	»	»	»	38,5 »
10	»	» 90	»	»	»	41,5 »

Noch tiefer sinkt der Schmelzpunkt in einem Gemenge von drei Fettsäuren; ein Gemenge von 30 Palmitinsäure und 70 Myristinsäure (Schmelzpunkt 46,2° C.)

mit 5	Stearinsäure	schmilzt	bei	45,2° C.
» 10	»	»	»	44,5 »
» 15	»	»	»	44,0 »
» 20	»	»	»	43,8 »
» 25	»	»	»	44,6 »
» 30	»	»	»	45,4 »
» 35	»	»	»	46,0 »
» 40	»	»	»	46,5 »

70 Laurostearinsäure und 30 Myristinsäure (Schmelzpunkt 35,1° C.)

mit	5 Palmitinsäure	gemengt	schmilzt	bei	33,9° C.	
»	10	»	»	»	33,1	»
»	15	»	»	»	32,2	»
»	20	»	»	»	32,7	»
»	25	»	»	»	33,7	»
»	30	»	»	»	34,6	»
»	35	»	»	»	35,3	»
»	40	»	»	»	36,0	»
»	45	»	»	»	37,3	»
»	50	»	»	»	38,8	»

(Hz.) Fe.

Schmelzstein s. Wernerit und Dipyr.

Schmelztiegel s. Tiegel.

Schmelzwärme s. bei Wärme.

Schmerstein s. Steatit.

Schmierseife s. unter Seife.

Schminckblätter, Schminckläppchen s. Bezetta (2. Aufl. Bd. II, 1, S. 1029)

Schminckbohne, Phaseolus vulgaris, s. unter Bohnen (2. Aufl. Bd. II, 2, S. 257).

Schmincke. Als rothe Schmincke dient hauptsächlich Carmin oder Carminlack, zuweilen Gemenge mit Zinnober, welche letztere aber vielleicht weniger ungefährlich sind, als erstere, obgleich der Zinnober selbst wegen seiner Unlöslichkeit kaum giftig wirken kann. Als weisse Schmincke soll das basische Chlorwismuth (blanc d'Espagne [1]) zuweilen genannt) dienen, und das basisch-salpetersaure Wismuthoxyd, blanc de fard genannt; diese Wismuthpräparate sollen aber die Haut verderben und runzlich machen, und haben namentlich den Nachtheil, dass sie durch die geringste Menge Schwefelwasserstoff sich färben.

Schminckläppchen syn. Schminckblätter.

Schminckweiss s. unter Schmincke.

Schnecken[2]). Ueber die chemischen Bestandtheile der Schnecken (*Mollusca*, *Cephalophora*) besitzen wir nur wenige Untersuchungen. Der

---

[1]) Mit blanc d'Espagne bezeichnet man in Frankreich eigentlich nur die feine geschlämmte weisse Kreide.

[2]) Literatur: Braconnot, Annal. de chim. [3.] T. XVI, p. 313. — Figuier, Journ. de pharm. 1840, Fevr. p. 113. — Valenciennes et Fremy, Journ. de pharm. [3.] T. XXVIII, p. 401. — Harless und Bibra, Müller's Archiv 1847, S. 148. — A. Genth, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXI, S. 68. — Schlossberger, daselbst Bd. CII, S. 86. — Bizio, Journ. de chim. et méd. T. X, p. 99. — Schneckenschalen: Joy, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXII, S. 365. — Daselbst W. Wicke, Bd. LXXXVII, S. 224. — Schlossberger, vergl. Thierchem. S. 210. — Schneckenzähne: Göbel, Schweigg. Journ. Bd. XXXIX, S. 443.

Schleim der Schnecken und Mollusken überhaupt, den alle diese Thiere in reichlicher Menge absondern und der meist farblos und glasartig, zuweilen aber auch milchig und gelblich ist, wurde von Braconnot und später von Figuier untersucht. Den Schleim der nackten Ackerschnecken (*Limax agrestis*) fand Braconnot durchsichtig, farblos, bei Zusatz von wenig Wasser gallertig, bei starker Verdünnung einer Albuminlösung ähnlich, schwach alkalisch. Mit Wasser verdünnt, lässt er sich filtriren und wird durch Säuren, Gallustinctur, so wie durch Metallsalze niedergeschlagen. Bei gelinder Wärme getrocknet, quillt er in Wasser wieder auf und erhält seine früheren Eigenschaften wieder. Bei 100° C. getrocknet, ist dies nicht mehr der Fall, obgleich er beim Kochen nicht gerinnt. Erhitzt verbrennt er mit starker Flamme und hinterlässt viel weisse Asche, aus kohlensaurem und basisch-phosphorsaurem Kalk, Chlorkalium, schwefelsaurem und kohlensaurem Kali bestehend. Bei der trockenen Destillation giebt er ammoniakalische Producte. Der Schneckenschleim löst sich leicht in schwach alkalischem Wasser, und verwandelt sich dann beim Kochen in eine durchsichtige, dem Glaskörper des Auges vergleichbare Masse. Bleibt die alkalische Lösung oder auch der ursprüngliche Schleim in reinem Wasser längere Zeit stehen, so wird sie durch Säuren dann nicht mehr oder nur wenig gefällt. Bringt man die Schnecken in Kalkwasser, so erhält man eine dicke, fadenziehende Flüssigkeit, welche von Säuren zu einer Gallerte coagulirt wird, die beim Filtriren als durchsichtige Masse zurückbleibt (Kalk wirkt auf Schnecken als Gift). Lässt man Schnecken, welche mit alkalischem Wasser behandelt sind, hernach in reinem Wasser liegen, so lösen sie sich allmälig zu einem Schleim auf, welcher demjenigen ähnlich ist, welchen sie selbst absondern. Kochen der alkalischen Lösung bewirkt dasselbe. Ammoniak verhält sich wie fixes Alkali. Von diesem Schleim unterscheidet Braconnot das Limacin. Dasselbe wurde erhalten, indem eine Abkochung der nackten Schnecken verdampft, der Rückstand mit wenig Wasser gewaschen, dann mit viel Wasser gekocht wurde. Das kochendheisse Filtrat schied beim Erkalten weisse Flocken, das Limacin, ab. Dasselbe ist weiss, leicht zu pulvern, fühlt sich erdig an, löst sich etwas in kaltem Wasser, mehr in kochendem, aus dem es beim Erkalten herausfällt. Durch Gerbsäure, Quecksilberchlorid, essigsaures Bleioxyd, essigsaures Kupferoxyd und andere Metallsalze werden seine Lösungen gefällt, nicht aber durch oxalsaures Ammoniak. Es reagirt alkalisch, löst sich leicht in alkalischem Wasser, in der alkalischen Lösung erzeugen Säuren in Säureüberschuss lösliche Niederschläge. Durch Kochen mit Salzsäure wird es klar, in kochendem Weingeist löst es sich zu einer fast farblosen Flüssigkeit, nach deren Verdunsten es unverändert zurückbleibt. Es ist stickstoffhaltig und fault bei längerem Stehen seiner wässerigen Lösung an der Luft. Verbrannt lässt es sehr wenig kohlensauren Kalk haltende Asche. Aus *Helix pomatia* erhielt Schlossberger diesen Körper nicht. Der Schleim von *Helix pomatia* wurde von Figuier untersucht. Er ist getrocknet gelblich weiss, quillt in Wasser auf, ohne sich zu lösen, ist unlöslich in Säuren, löslich in Alkali. Ein von Figuier Helicin getaufter Stoff ist ein durch Aether extrahirbares, wie er glaubt, schwefelhaltiges fettes Oel.

Valenciennes und Fremy haben die Muskeln einiger Mollusken, Cephalopoden und Acephalen, untersucht und darin wenig saures

phosphorsaures Kali, Oleophosphorsäure, Kreatin und Kreatinin, dagegen merkwürdiger Weise Taurin gefunden. Sie erhielten selbes aus der Muskelfaser der Tintenfische und der Austern; es wäre von Interesse, die Schnecken nach dieser Richtung zu untersuchen. Ueber das Blut von *Helix pomatia* haben Harless und Bibra Untersuchungen angestellt. Dasselbe wird beim Stehen an der Luft schön himmelblau. Alkohol giebt ein farbloses Coagulum, Ammoniak hebt die blaue Farbe auf, Neutralisation mit Salpetersäure bringt sie wieder hervor. Es gab bei der Analyse 8,393 Proc. organische und 6,12 anorganische Substanz, unter letzterer fanden sie 0,033 Kupferoxyd, aber kein Eisen. Von Nägelsbach und Lochner wurde in Gorup's Laboratorium die Gegenwart von Kupfer in der Asche des Blutes von *Helix pomatia* wiederholt constatirt, aber zugleich auch Eisen gefunden. Auch im Blute von Cephalopoden fanden Bibra und Harless Kupfer und kein Eisen. Im Blute von *Limulus cyclops*, welches an der Luft ebenfalls blau wird, fand A. Genth ebenfalls Kupfer. Die Blutasche zweier weiblichen Individuen, die vor dem Eierlegen gefangen wurden, bestand aus 79,2 Proc. Chlornatrium, 4,6 Proc. Chlorkalium, 3,8 Chlormagnesium, 3,2 schwefelsaurem Kali, 2,1 schwefelsaurem Kalk, 2,9 kohlensaurem Kalk, 1,7 phosphorsaurer Magnesia, 1,9 Magnesia, Spuren von Eisenoxyd und 0,29 bis 0,34 Proc. Kupferoxyd. Wenige Secunden nach der Entleerung bildete dieses Blut ein gelblich weisses Coagulum. Die blaue Farbe verschwand erst mit der Zersetzung des Blutes. Beim Kochen der blauen Flüssigkeit schied sich Eiweiss aus, und verschwand die blaue Färbung. Das Blut eines männlichen nach der Laichzeit gefangenen Thieres gab 3,32 Proc. Asche. Letztere enthielt 0,08 Proc. Eisenoxyd und 0,08 Proc. Kupferoxyd. Die Thatsache, dass H. Müller und Schlossberger auch im Blute von Sepien und Octopus Kupfer fanden, scheint für eine allgemeine Verbreitung dieses Metalls bei niederen Thieren zu sprechen.

Ueber den rothen Farbstoff der Purpurschnecke, den Purpur der Alten dessen sie sich zum Rothfärben von Zeugen bedienten, hat Bizio Versuche angestellt. Ueber die Species, welche den Purpur liefert, ist viel gestritten. Wahrscheinlich giebt es mehrere brauchbare Arten aus den Gattungen Murex und Buccinum. Auch über das den Purpursaft absondernde Organ ist man nicht ganz einig. Das Organ, welches bei *Murex*, *Buccinum*, *Purpura* das Chromogen des Purpurs enthält, ist nach Montagu, ein Längsgefäss, welches gerade unter der Haut des Rückens hinter dem Kopfe verläuft und durch seine weisse Färbung erkenntlich ist. Nach Grimant de Caux und Gruby ist der Behälter der Purpurflüssigkeit bei *Murex brandaris* eine trichterförmige Tasche, zwischen Kopf und Leber gelegen und zwischen Mantelsaum und Körper des Thieres mündend. Nach von Siebold endlich vertritt die hinter den Kiemen zwischen dem Herzen und der Leber verborgene, bei gewissen Seeschnecken den Purpursaft absondernde Drüse die Stelle einer Niere.

Nach Bizio ist der Purpursaft ein farbloses Liquidum, welches sich am Lichte zuerst citronengelb, dann hellgrün, smaragdgrün, himmelblau, roth und nach etwa 48 Stunden schön purpurroth färbt. Darin, dass der Saft anfänglich farblos, somit ein Chromogen sei, stimmen auch alle anderen Beobachter, und schon die Alten, Aristoteles und Plinius, überein. Wird er dagegen rasch eingetrocknet, so zeigt er

die Farbenveränderung am Lichte, nach Bizio, erst dann, wenn er in Wasser gelöst wird. Die purpurn gewordene Flüssigkeit hinterlässt beim Eintrocknen eine fast schwarze Masse, deren Pulver aber hochroth ist. Dieselbe ist in Wasser, Alkohol, Aether, Ammoniak und fixen Alkalien unlöslich, ebenso in verdünnten Mineralsäuren. Verdünnte Salpetersäure soll sie scharlachroth färben, concentrirte dagegen hochgelb. Von concentrirter Schwefelsäure werde die Farbe nicht zerstört, wohl aber von Chlor. Auch Bizio will einen geringen Kupfergehalt in der Purpurschnecke gefunden haben. Das Chromogen des Purpurs scheint eine durchaus subjective Farbe zu erzeugen. Für die Annahme, der Purpur sei Murexid, fehlen vorläufig bestimmte Anhaltspunkte. Zeitungsnachrichten zu Folge hat der seither verstorbene Professor Dr. Roth auf seiner wissenschaftlichen Reise, deren Opfer er wurde, die Purpurschnecke aufgefunden, untersucht und den Saft derselben für eine chemische Untersuchung gesammelt. Weiteres ist seither nicht bekannt geworden. *G.-B.*

Schneckenschalen. Die Kalkgehäuse der Cephalophoren besitzen, nach von Siebold, einen structurlos häutigen Bau. Die organische Grundsubstanz der Schneckengehäuse stellt nach Ablagerung des Kalks eine durchaus homogene dicht gefaltete Membran dar, deren Falten in Form und Zahl überaus variiren. Sie wird vom Mantel als zäher Schleim abgesondert, der mit Kalk und Pigmentmolekülen imprägnirt ist und schichtenweise zur Schalensubstanz erhärtet. Auf dem Hintertheile des Fusses vieler Gasteropoden sitzt noch ein abgesondertes Supplement des äusseren Skelets auf, der Deckel. Bei Helix scheint er bloss aus erhärtetem Schleim mit Erdsalzen zu bestehen und fällt nach dem Winter ab. Bei den Pectinibranchen ist er organisirt, theils mehr hornartig, theils kalkig. Die organische Grundlage der Kalkgehäuse der Cephalophoren ist chemisch noch nicht näher untersucht. Dagegen besitzen wir verschiedene Analysen der Mineralbestandtheile der Schneckenschalen. Das Gehäuse von *Helix pomatia* enthält, nach Joy, 98,5 Proc. kohlensauren Kalk und 1,5 Proc. organische Materie. Der gereinigte Deckel derselben Helixart bestand, nach Wicke, aus 94,4 Proc. kohlensaurem Kalk, 5,73 Proc. basisch-phosphorsaurem Kalk und Spuren von Eisenoxyd und phosphorsaurer Magnesia. Die organische Substanz war vorher durch Digestion mit verdünnter Kalilauge entfernt worden. Die Analyse eines Trochus-Deckels ergab Wicke 98,72 Proc. kohlensauren Kalk, 1,28 Proc. organische Substanz und Spuren von phosphorsaurer Magnesia.

Schlossberger fand im Deckel von *Helix pomatia* 95 bis 95,5 Proc. kohlensauren Kalk, im Deckel von *Turbo rugosus* 96,5 Proc. Der Deckel von *Helix pomatia* ist, nach Wicke, auf der inneren und äusseren Fläche mit Wärzchen besetzt, die beim Uebergiessen mit Essigsäure sich in der Form von Körnchen ausscheiden. Wenn alles kohlensaure Salz gelöst ist, verschwinden auch sie; sie sind daher wohl aus phosphorsaurem Kalk bestehend. *G.-B.*

Schneckenzähne. Zahnähnliche Gebilde kommen im ganzen Thierreich bis zu den Infusorien hinab vor, scheinen aber bei den Wirbellosen ausnahmslos hornartiger Natur zu sein. Göbel fand in den Schneckenzähnen kohlensauren Kalk, phosphorsauren Kalk, phos-

phorsaure Magnesia, eine Spur von Eisen und organische Substanz. Es fehlt übrigens jede Garantie dafür, dass das, was Göbel analysirte, wirklich die Zähne oder ihnen analoge Organe waren. *G.-B.*

Schnee, Schneewasser s. Wasser.

Schneiderit nannte Meneghini ein im toskanischen Gabbro (im Gabbro rosso) mit Datolith vorkommendes Mineral, welches verworren strahlig-blättrig, weiss und undurchsichtig ist. Die Härte ist = 3,0. In Säuren, selbst in kalten, ist es löslich, Kieselgallerte abscheidend, giebt im Kolben erhitzt Wasser, und schmilzt vor dem Löthrohre unter Aufschäumen zu blauem Email. Bechi[1]) fand darin 16,7 Kalk, 11,0 Talkerde, 1,6 Kali und Natron, 19,4 Thonerde, 47,8 Kieselsäure und 3,4 Wasser. Ob das letztere wesentlicher Bestandtheil, oder ob das Mineral bereits im Zustande der Verwitterung sei, lässt sich nicht ersehen. *K.*

Schneidestein s. Topfstein.

Schnellessigfabrikation s. unter Essig.

Schnellgerberei s. bei Leder (Bd. IV, S. 801).

Schnellfluss s. Schmelzpulver.

Schnellloth, Weichloth. Ein leicht schmelzbares Loth aus Zinn und Blei (s. Bd. IV, S. 936).

Schnupftaback s. unter Taback.

Schobelt'scher Liquor, kaum noch gebräuchliches Arzneimittel, eine Auflösung von neutralem schwefelsauren Eisenoxyd in wässeriger Phosphorsäure.

Schöllkraut, das Kraut von *Chelidonium majus*. Als kleines Schöllkraut wird auch das Kraut von *Ficaria ranuncoloides* bezeichnet.

Schöllsäure, die im Schöllkraut enthaltene Säure, s. Chelidonsäure.

Schönen, syn. Aviviren, s. unter Rothfärberei (Bd. VI, S. 905).

Schönen heisst die Operation, welche dient trübes Bier oder trüben Wein zu klären. Man wendet hier hauptsächlich Lösungen von Hausenblase oder auch von reinem Leim (sogenannte Gelatine) an. Die Lösungen werden mit der zu klärenden Flüssigkeit sorgfältig gemengt, durch den Einfluss des im Bier oder Wein enthaltenen Gerbstoffs wird der Leim unlöslich und indem er sich allmälig abscheidet, nimmt er auch die trübenden Theile fort. Enthält der Wein keine merkbare Menge Gerbstoff, so setzt man zuerst etwas davon zu, entweder reinen Gerbstoff oder einen Auszug von Galläpfeln u. dergl.

---

[1]) Sillim. Americ. Journ. T. XIV, p. 64.

Schörl s. Turmalin.

Schörlfels s. Turmalinfels.

Schörlit s. Topas.

Schörlschiefer s. Turmalinschiefer.

Schoharit, Shoharit s. Baryt.

Schorlamit nannte Shepard ein zu Magnet-Cove, Hot-Springs-Cty, in Arkansas, in den vereinigten Staaten, in Nordamerika vorkommendes Mineral, welches, von C. Rammelsberg [1]), Whitney [2]) und von R. Crossley [3]) analysirt, wesentlich Kieselsäure, Titansäure, Kalk und Eisenoxyd oder Eisenoxydul enthält, und für welche der Erstere die Formel $2\,(2\,CaO\,.\,SiO_3) + Fe_2O_3\,.\,2\,TiO_2$ aufstellte. Nach Shepard soll es anorthisch krystallisiren und undeutlich spaltbar sein, jedoch scheint es öfterer derb mit muscheligem Bruche vorzukommen. Neuerdings gab Derselbe [4]) tesserale Formen an. Es ist schwarz, unvollkommen glasartig glänzend, undurchsichtig, die Härte = 7,0 bis 7,5; das specif. Gewicht = 3,783 bis 3,862. In der Platinzange vor dem Löthrohre erhitzt schmilzt es an den Kanten schwer zu einer schwarzen glasartigen Masse, zeigt mit Borax und Phosphorsalz Titanreaction und wird durch Säuren unvollständig zersetzt, Kieselgallerte bildend. Nach Shepard soll es leicht schmelzbar vor dem Löthrohre sein und beim Erhitzen etwas Wasser verlieren, beim Schmelzen 3 Proc. Gewichtsverlust geben [5]). *K.*

Schreibersit wird eine eigenthümliche Verbindung von Eisen, Nickel und Phosphor genannt, welche in verschiedenen Meteoreisenmassen vorkommt, silberweisse bis stahlgraue, undurchsichtige, metallisch glänzende, biegsame, magnetische Blättchen bis Schüppchen bildend. Die Härte ist = 6,5, und das specifische Gewicht nach mehrfachen Bestimmungen um 7 herum. J. L. Smith [6]) gab für den Schreibersit aus amerikanischem Meteoreisen die Formel Fe_4Ni_2P, mit 55,36 Eisen, 29,17 Nickel, und 15,47 Phosphor, denen annähernde Zahlen fand N. W. Fischer [7]) für den Schreibersit aus dem Meteoreisen von Braunau, während A. Patera [8]) für den aus dem Meteoreisen von Arva 87,20 Eisen, 4,24 Nickel und 7,26 Phosphor fand. Es scheint überhaupt, wie auch C. Bergemann [9]) bemerkte, dass die Verhältnisse dieser Verbindung nicht bestimmte sind, oder vielmehr, dass in verschiedenen Meteoreisenmassen verschiedene ähnliche Substanzen dieser Art vorkommen mögen, ohne dass es zur Zeit zweckdienlich sein möchte, nach gefundenen Unterschieden verschiedene Species zu schaffen. Verwandt diesen ist auch die von C. U. Shepard [10]) in einem Meteoreisen vom Senecaflusse gefundene und Partschit genannte, angeblich klinorhombisch krystallisirte Substanz, die ausser Eisen, Nickel und Phosphor noch Magnesium enthält. *K.*

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. LXXVII, S. 123, Bd. LXXXV, S. 301. — [2]) Journ. Bost. Nat. Hist. Soc. T. VI, p. 46. — [3]) Liebig u. Kopp's Jahresber. 1850, S. 748. — [4]) Sillim. Americ. Journ. T. XXIV, p. 127. — [5]) Sillim. Americ. Journ. T. II, p. 251. — [6]) Americ. Journ. T. XVIII, p. 380. — [7]) Pogg. Annal. Bd. LXXIII, S. 590. — [8]) Kenngott's Uebersicht, 1844 bis 1849, S. 236. — [9]) Pogg. Annal. Bd. C, S. 245. — [10]) Liebig u. Kopp's Jahresber. 1852, S. 992.

Schreibkies ist das mulmige Markasit genannt worden, welches in stalaktitischen Gestalten derb, als Ueberzug und Anflug vorkommt, wegen lockeren Zusammenhanges der kleinsten Theilchen stark abfärbt und schreibt. *K.*

Schrifterz, Schriftglanz, Schriftgold s. **Sylvanit.**

Schriftgranit heisst eine besondere Varietät des Granites, welche als glimmerfreie oder glimmerarme vorherrschend aus grossen Feldspathindividuen zusammengesetzt ist, in welchen eingewachsene lineare, unvollständig ausgebildete Quarzkrystalle durch gewisse parallele Anordnung auf den Bruchflächen der Stücke und auf den Spaltungsflächen der Feldspatkrystalle Systeme paralleler Streifen, einfache und sich durchschneidende darstellen, und deshalb mit arabischen Schriften verglichen worden sind.

Schriftmetall s. unter Legirungen (1. Aufl. Bd. IV, S. 817), Antimonlegirungen (2. Aufl. Bd. I, S. 76) und Bleilegirungen (2. Aufl. Bd. II, 2, S. 37 u. 92).

Schrifttellur, Schrifttellurerz s. **Sylvanit.**

Schrötterit wurde von E. F. Glocker ein dem Allophan verwandtes amorphes Mineral genannt, welches in Nestern zwischen körnigem Kalkstein und Thonschiefer am Dollingerberge bei Freienstein im Bruckerkreise in Steiermark gefunden worden ist und nach Schrötter's [1]) Analysen der Formel $4(Al_2O_3 . 3HO) + 6HO . SiO_3$ entspricht. Der Schrötterit ist im Bruche flachmuschelig, mehr oder weniger glänzend, von Glasglanz, der sich in Wachsglanz neigt, halbdurchsichtig bis an die Kanten durchscheinend, grün bis graulichgrün und graulichweiss, zum Theil auch gelblichbraun, spröde; Härte = 3,0 bis 3,5; specif. Gewicht = 1,98 bis 2,02. Vor dem Löthrohre unschmelzbar, wird er undurchsichtig und weiss, in Salzsäure ist er löslich, Kieselgallerte abscheidend. *K.*

Schrot. Man versteht unter Schrot oder Bleischrot kleine Kügelchen von arsenhaltendem Blei (s. Bd. II, Abth. 1. S. 27). Bei den Münzen bedeutet derselbe das absolute Gewicht der ganzen fertigen Münze ohne Rücksicht auf ihren Gehalt an edlem Metall, während Korn das Gewicht des darin enthaltenen edlen Metalls bedeutet. Endlich wird als „Schrot" auch das gröblich zerkleinerte („geschrotete") oder gebrochene Malz oder Getreide verstanden, wie es zum Bierbrauen und Branntweinbrennen verbraucht wird (s. Bd. II, Abth. 1. S. 1040). *Fe.*

Schüttgelb. Eine gelbe Lackfarbe, welche Thonerde und Kreide verbunden mit verschiedenen gelben Pflanzenpigmenten enthält. Das eigentliche Schüttgelb wird aus der Abkochung von Kreuzbeeren, Gelbbeeren (s. d. Art. Bd. III, S. 428) dargestellt. Eine Abkochung von 5 Thln. Gelbbeeren mit 20 bis 30 Thln. Wasser und 1 Thl.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XI, S. 380.

Alaun wird nach längerem Kochen abgeseiht, und mit 2 bis 3 Thln. Kreide versetzt; man rührt um und lässt an der Luft stehen, worauf man abgiesst, den Niederschlag auswäscht und nach dem Formen trocknet. Statt der Gelbbeeren oder Avignonkörner nimmt man häufig ein Gemenge derselben mit Wau und Quercitronrinde und Curcuma.

Das Schüttgelb kommt meistens in kugelförmigen Stücken im Handel vor; es ist hellgelb bis goldgelb. Man benutzt es als Anstrichfarbe, für Conditorwaaren, zum Färben von Leder u. dgl.

Neuerdings kommen unter dem Namen Schüttgelb sehr verschiedenartige Farblacke vor.

Schützit s. Cölestin.

Schulzit wurde ein zu Meredo in der spanischen Provinz Galicien mit Bleiglanz vorkommendes derbes, körniges, bleigraues, undurchsichtiges, metallisch glänzendes Mineral genannt, dessen Härte = 2,5 bis 3,0 und dessen specif. Gewicht = 6,43 ist. Sauvage [1]) fand darin 64,9 Blei, 1,6 Kupfer, 16,0 Antimon, 16,9 Schwefel, wonach es mit dem gleichzeitig Arsen enthaltenden Geokronit verwandt zu sein scheint. Vor dem Löthrohre ist es leicht schmelzbar. *K.*

Schuppen der Fische und Amphibien [2]). Die Fischschuppen, welche man früher zu den Epithelialgebilden zählte, sind in neuerer Zeit als integrirende Theile der *Cutis* der beschuppten Fische erkannt. Sie liegen in besonderen Taschen der Lederhaut. Die Schuppe selbst ist gefässlos, dagegen befindet sich auf und unter ihr ein sehr engmaschiges Capillargefässnetz. Durch Essigsäure spaltet sie sich in starre Fasern. An der Unterfläche der Schuppen befinden sich eigenthümliche Körperchen, die bei Behandlung mit Säuren unter Blasswerden ein geschichtetes Ansehen erhalten und endlich verschwinden. Die den Schuppen häufig aufgesetzten Rinnen und Halbcanäle sind wirkliche Knochenbildungen mit Knochenkörperchen. Leydig unterscheidet: 1) Schuppen von homogener Beschaffenheit, durch Verschmelzung von Concretionen entstanden; 2) knöcherne Bildungen der Lederhaut; hieher gehören die Schuppen der *Ganoiden*, Stacheln des *Cottus*, der Rochen, der Haie, endlich die Stützen der sogenannten Schleimcanäle.

Die ersten chemischen Untersuchungen über die Fischschuppen rühren von Chevreul her. Sie bestehen, nach ihm, aus einer eigenen, in kochendem Wasser unlöslichen Materie und aus anorganischen Stoffen. Chevreul fand in 100 Theilen von

	Lepisosteus	*Perca labrax*	*Chetodon*
Thierische Materie . . .	41,16	55,00	51,42
Basisch-phosphorsauren Kalk	46,20	37,80	42,00
Kohlensauren Kalk	10,00	3,06	3,68
Phosphorsaure Magnesia . .	2,20	0,90	0,90
Fett	0,40	0,40	1,00
Kohlensaures Natron . . .	0,10	0,90	1,00
Verlust	—	1,94	—

[1]) Annal. d. min. [3.], T. XVII, p. 525. — [2]) Leydig, Zeitschr. f. wissensch. Zoologie. 1854. — Chevreul, Berzelius Lehrb. 3. Aufl. 1840. Bd. IX, S. 753. — Fremy, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLIII, p. 47 u. Pharm. Centralbl. 1855, S. 129. — Wicke, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCV, S. 375.

ausserdem Spuren von Kochsalz, schwefelsaurem Natron und Eisenoxyd. Beim Trocknen bei 100° C. verlieren sie 11 bis 16 Proc. Wasser. — Auch nach Fremy sind die Schuppen den Knochen ähnlich zusammengesetzt, enthalten aber mehr organische Substanz als die letzteren. Die organische Substanz hat, nach Fremy, dieselbe Zusammensetzung wie jene der Knochen, und wird auch beim Kochen zu Leim, was übrigens schon Berzelius angiebt. Fremy fand in den

	Asche	Bas.-phosphors. Kalk	Phosphors. Magnesia	Kohlens. Kalk
Schuppen einer Lepisostea . .	59,3	51,8	7,6	4,0
„ vom Coffrefisch . . .	51,0	44,6	„	5,2
„ „ Umberfisch . . .	41,9	36,4	0,7	2,0
„ „ Hecht	43,4	42,5	Spuren	1,3
„ „ Karpfen	34,2	33,7	„	1,1

Brummerstädt hat unter Wicke's Anleitung die Analyse der Asche der Hechtschuppen ausgeführt. Die Fischschuppen geben in der Hitze eine noch die Form der Schuppen zeigende Kohle. Die qualitative Analyse wies dieselben Bestandtheile nach wie bei der Knochenerde. Kieselerde und schwefefsaure Salze fehlten, dagegen wurde Fluor nachgewiesen. In 100 Thln. waren enthalten:

Phosphorsaurer Kalk	34,074
Kohlensaurer Kalk	3,777
Kohlensaure Magnesia	1,060
Phosphorsaure Magnesia	0,557
Anorganische Stoffe	39,468
Knorpelsubstanz (Chondrin) . . .	60,532.

Die Farbe der Fischschuppen scheinen Interferenzfarben zu sein. Der Silberglanz der Bauchhaut gewisser Fische rührt, nach Ehrenberg, von mikroskopischen Krystallen her, nach H. Rose dagegen von einem organischen Stoffe, der in Alkohol, Säuren und Alkalien löslich ist. Vom silberglänzenden Ueberzug der Schuppen von *Cyprinus alburnus* hat man eine technische Anwendung gemacht. Man schüttelt die Fischchen mit Wasser, und giesst dann den abgelösten Ueberzug mit dem Wasser ab. Man lässt absetzen, übergiesst die sedimentirte glänzende Substanz mit Ammoniak, und bewahrt sie in einer gut verkorkten Flasche auf, wodurch sich ein Theil in Ammoniak auflöst, während ein anderer darin aufgeschlämmt bleibt. Diese Flüssigkeit wird *Essence d'Orient* genannt, und zur Verfertigung künstlicher Perlen benutzt. Man giebt in Glasperlen etwas von der umgeschüttelten Flüssigkeit, befeuchtet damit ihre innere Oberfläche genau, und giesst sie wieder heraus. Indem das Ammoniak verdunstet, bleibt die innere Seite des Glases mit der glänzenden Materie überzogen, und macht sie perlengleich. Man füllt hierauf diese Perlen mit weissem Wachs an.

Die Schuppen der Amphibien sind von denen der Fische wesentlich verschieden, sie gehören histologisch zu den Epithelialgebilden und bestehen vorzugsweise aus Keratin oder ähnlichen Derivaten der Albuminate, sie nähern sich mit einem Worte ebenso sehr der Hornsubstanz, wie die Fischschuppen der Knochensubstanz. Auch das Schildpatt gehört hieher. Die Schuppen verschiedener Schlangen gaben Fremy nur eine geringe Menge alkalischer Asche, und be-

stehen, nach ihm, fast ausschliesslich aus einer ähnlichen Substanz, wie die der Epidermis. *G.-B.*

Schuppenkohle, eine zu Häring in Tirol vorgekommene, durch schalige Absonderung ausgezeichnete Varietät der Braunkohle [1]).

Schwaden, feuriger, schlagendes Wetter, *feu terrou ou grisou*, *firedamp*, wird von den Grubenleuten wohl das explosible Gemenge von Grubengas und Luft genannt, wegen der, bei der Explosion sich zeigenden Erscheinung.

Schwämme, Schwammalgen, Badeschwämme, *Spongioideae* [2]). Im Wasser lebende Organismen mit polypenstammartig geformtem faserigen Gewebe, von dem Einen wegen ihrer Zusammensetzung zum Thierreiche, von dem Anderen zum Pflanzenreiche gestellt. Ihre Fortpflanzung geschieht, indem sich einige Bläschen von der inneren Substanz trennen und zu neuen Organismen umbilden. Die wichtigeren sind *Spongia communis*, gemeiner Waschschwamm, *Spongia usitatissima*, gemeiner Badeschwamm, *Spongilla fluviatilis*, Flussschwamm. Die Hauptsubstanz des Badeschwammes hat man früher für Hornsubstanz gehalten, nach neueren Untersuchungen aber von Crookewit und Posselt hielten diese Chemiker sie mit einer in der Seide und den Herbstfäden vorkommenden eigenthümlichen thierischen Substanz, dem Fibroin, identisch, und im Badeschwamm mit Jod, Schwefel und Phosphor verbunden. Die Schwammsubstanz zeigte, nach Crookewit, folgendes Verhalten: Kali löst sie unter Ammoniakentwickelung, sonach unter theilweiser Zersetzung auf, die alkalische Lösung giebt, mit Säuren neutralisirt, zuweilen einen Niederschlag, auch durch essigsaures Kupferoxyd wird sie gefällt. Ammoniak ist ohne Einwirkung auf die Substanz der Schwämme, concentrirte Schwefelsäure löst sie mit brauner Farbe, die Auflösung wird weder durch Wasser noch durch Alkalien getrübt, wohl aber durch Gallustinctur; Salpetersäure und Salzsäure bewirken ebenfalls Lösung, nicht aber Essigsäure. Leitet man Chlor in die alkalische Auflösung, welche zuvor mit Salzsäure beinahe neutralisirt ist, so erleidet die Flüssigkeit eine Reihe von Farbenveränderungen, und es scheidet sich endlich eine weisse, käseartige Materie ab, welche, bei 30° C. getrocknet, goldgelb wird. Ihre Zusammensetzung ist wechselnd. Barytwasser greift in der Kälte den Badeschwamm nicht an, löst ihn aber beim Kochen vollständig auf. Wird der überschüssige Baryt durch Kohlensäure entfernt, so erzeugt Bleizucker in der Lösung einen geringen Niederschlag, und das davon Abfiltrirte hinterlässt nach dem Ausfällen des Baryts und Bleioxyds durch Schwefelsäure beim Verdunsten eine braune, leicht lösliche, zerfliessliche Masse, welche sich nur theilweise in Alkohol löst. Der in Alkohol lösliche Theil giebt mit Galläpfeltinctur eine reichliche Fällung, während Quecksilberchlorid und Ferrocyankalium die Lösung nicht trüben. Bei der

[1]) Akad. d. Wissensch. z. München 1813, S. 127.

[2]) Literatur: Hornemann, Berl. Jahresber. f. Pharm. 1828, Bd. II, S. 199. — Bley, Trommsd. Journ. Bd. XXVI, [2.] S. 287. — Sommer, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XII, S. 338. — Crookewit, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLV, S. 192. — Posselt, ibid. Bd. XLVIII, S. 43. — Vogel jun. Buchn. Repert. [3.] Bd. II, S. 118. — Heyl, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXII, S. 85. — Schlossberger, ibid. Bd. CVIII, S. 62. — Städeler, ibid. Bd. CXI, S. 12 u. ff.

Analyse des in Alkohol löslichen Theils erhielt Posselt die unter a, aus dem in Alkohol löslichen Theil die unter b angegebenen Resultate. Die Elementaranalyse der gesammten Schwammsubstanz ergab unter c und d stehende Zahlen:

	Posselt.		Crookewit.	Posselt.
	a	b	c	d
Kohlenstoff . .	46,5	46,7	47,2	48 bis 49
Wasserstoff . .	6,4	6,3	6,3	6,3
Stickstoff . .	14,8	5,8	16,1	15,9 bis 16,4
Sauerstoff . .	32,2	41,2	26,9	28,5 bis 28,7
Schwefel . .	—	—	0,49	
Jod	—	—	1,91	
Phosphor . .	—	—	1,10	

Diese Zahlen stimmen allerdings mit jenen, die Mulder bei der Analyse des Fibroins aus Seide erhielt, ziemlich überein, allein es ist andererseits hervorgehoben, dass es bisher noch nicht gelungen ist, aus Badeschwamm reines Fibroin darzustellen, dass letzteres, wie es in der Seide vorkommt, nicht organisirt ist, während die Substanz des Badeschwamms organisirt erscheint, und dass endlich letztere auch in ihren Reactionen mehrfach vom Fibroin abweicht. In neuester Zeit ist gegen die Identität beider Stoffe von Schlossberger auch noch der Umstand geltend gemacht, dass, wie dieser Chemiker gefunden hat, rohe wie ausgekochte Seide durch Kupferoxydammoniak und Nickeloxydulammoniak sehr rasch vollständig gelöst werden, während roher ebensowohl wie tüchtig mit Salzsäure und Wasser ausgewaschener Badeschwamm sich gegen obige Lösungsmittel völlig indifferent zeigte. Schlossberger konnte sich auch überzeugen, dass der Badeschwamm in der That Jod, Schwefel und Phosphor enthält, doch fand er ebensowenig wie Crookewit das von früheren Beobachtern: Winckler, Ragazzini, Herberger und Preuss als Bestandtheil des Badeschwamms angegebene Brom. Die Unlöslichkeit des mit Salzsäure ausgewaschenen Badeschwamms in Kupferoxyd-Ammoniak fand Städeler zwar nicht bestätigt, allein auch dieser Chemiker kam auf anderem Wege zu dem Resultate, dass die Substanz des Badeschwamms, die er Spongin nennt, vom Fibroin verschieden sei. Während nämlich letzteres bei der Behandlung mit Schwefelsäure, Tyrosin und Leucin als Zersetzungsproducte liefert, giebt der gereinigte Badeschwamm Leucin und Glycin. Das Spongin schliesst sich demnach dem leimgebenden Gewebe in derselben Weise an, wie das Fibroin dem Schleim und dem Horngewebe (s. d. Art. Spongin). Ueber die Form, in welcher das Jod im Badeschwamm enthalten ist, sind die Acten noch keineswegs geschlossen. Crookewit betrachtet die Substanz des Badeschwamms als eine organische Verbindung des Fibroins mit Jod, Schwefel und Phosphor, und zwar nach der Formel $20(C_{39}H_{31}N_6O_{17}) + IS_3P_5$, zusammengesetzt. Ueber eine derartige Formel ein Wort weiter zu verlieren, erscheint unnöthig. Nach Sommer liefert der Schwamm bei der Destillation ein von Jod freies Destillat, während das Wasser in der Retorte ein auflösliches Jodmetall enthält. Wird der so behandelte Schwamm ausgewaschen und verkohlt, so erhält man eine andere Quantität Jodür, welches wahrscheinlich erst bei dem Verkohlen aus einer unlöslichen Verbindung durch Austausch des Metalles entsteht. Aus 12 Unzen schwach gerösteten Schwammes erhielt Som-

mer 14 Gran Jod, und aus derselben Menge verkohlten Schwammes 19 Gran. Nach den Beobachtungen von A. Vogel jun. befände sich das Jod im Badeschwamm grösstentheils in einer in Wasser unlöslichen Verbindung, indem Wasser daraus nur eine Spur Jodnatrium auszieht; wird ferner, nach Vogel jun., der Meerschwamm geröstet oder gelinde verkohlt, und dann die verkohlte Masse mit Wasser ausgezogen, so findet man eine grössere Masse Jod in diesem Auszuge, als in dem wässerigen Auszuge des rohen Schwammes, was mit den Beobachtungen Sommer's übereinstimmt. Ausserdem hat Vogel gefunden, dass durch das Verkohlen des Schwammes immer etwas Jod verloren geht. Im gereinigten Badeschwamm fand Vogel 16 Proc. Asche, im rohen 22 Proc. Posselt dagegen erhielt 3,59 Proc. und Crookewit 5,5 Proc. Die in verschiedenen *Spongien*, *Gorgonien* und *Tethyen* meist vorkommenden sogenannten *Spiculae* bestehen fast nur aus Kieselerde, und nicht aus phosphorsaurem Kalk, wie man früher glaubte.

Der verkohlte Badeschwamm wird schon seit langer Zeit in der Medicin unter dem officinellen Namen *Spongia usta* angewendet, dass seine seit lange gekannten Wirkungen grösstentheils von seinem Jodgehalte abhängen, ist nun wohl nicht zu bezweifeln. Die Schwammkohle, *Carbo Spongiae*, *Spongia usta*, wurde von mehreren Chemikern untersucht, so namentlich von Winckler, Ragazzini, Herberger, Preuss und neuerlich von Heyl. Herberger fand darin 1,16 Proc. Jodkalium, 0,702 Proc. Bromkalium und Spuren von Kupferoxyd. Preuss fand 2,14 Proc. Jodnatrium und 0,76 Bromnatrium. Auch Ragazzini fand darin eine Spur von Kupfer, dagegen haben neuere Beobachter das Brom nicht nachweisen können.

Die von Heyl zur Analyse verwendete Schwammkohle entwickelte mit Säuren Schwefelwasserstoff, von einer Reduction schwefelsaurer Salze herrührend, und der wässerige alkalisch reagirende Auszug derselben enthielt Spuren eines löslichen Cyanmetalls; auch die mit Wasser ausgelaugte Kohle entwickelte beim Schmelzen mit Kalihydrat noch Ammoniak, diesen Stickstoff nimmt Heyl in der Kohle als Paracyan an. 100 Thle. Schwammkohle gaben Heyl: Kohle 10,47, Cyan 3,27, Jodmagnesium 0,24, Chlorkalium 0,16, Chlornatrium 6,15, Schwefelcalcium 0,47, schwefelsauren Kalk 8,88, kohlensauren Kalk 27,37, phosphorsauren Kalk 1,88, Eisenoxydul 6,85, kieselsaure Thonerde 26,18, Sand 4,01. Auch Heyl bestätigt, dass der Jodgehalt der Schwammkohle mit der zunehmenden Temperatur und der Dauer des Röstens abnimmt. Um diesem Verluste vorzubeugen, räth A. Vogel jun., den Badeschwamm vor der Verkohlung mit gepulvertem Marmor zu versetzen, oder auch wohl ungereinigten Badeschwamm anzuwenden, da, wenn solcher vorher mit Säuren gereinigt wurde, das in organischer Verbindung vorhandene Jod nicht mehr genug Basen vorfindet, um an sie zu treten.

Feinere Schwämme werden zum Toilettegebrauch gebleicht, nachdem zuerst mit verdünnter Salzsäure die eingemengten Kalksteine gelöst und entfernt sind; häufig werden sie zu dem Ende geschwefelt, d. h. den Dämpfen von verbranntem Schwefel ausgesetzt; Kressler[1]) wendet zum Bleichen ein Gemenge von verdünnter Salzsäure mit Chlorkalk

[1]) Polyt. Centralbl. 1855, S. 317.

an; Wagner[1]) behandelt die Schwämme nach einander mit Salzsäure, kohlensaurem Natron und Oxalsäure; Böttger[2]) bringt die mit Säure behandelten Schwämme in verdünnte Salzsäure, die mit 6 Proc. unterschwefligsaurem Natron versetzt ist, und lässt sie 24 Stunden liegen. Vollständiges Entfernen der Säure nach dem Bleichen ist natürlich unerlässlich. *G.-B.*

Schwämme, Schwammpilze, *Fungi*[3]). Die Schwämme, von welchen einige, namentlich aus der Familie der Hutpilze, *Hymenomycetes*, essbar, als Leckerbissen mehr oder weniger geschätzt sind (*Amanita vaginata* und *caesarea*, *Lepiota procera*, *Tricholoma russula*, *Galorheus prunulus* und *deliciosus*, *Clitopilus prunulus*, *Psallcota campestris*, *Cantharellus cibarius*, *Boletus edulis* und *luteus*, *Hydnum coralloides*, *Clavaria coralloides*, *Sparassia crispa*, *Morchella esculenta* und *patula*, *Helvella crispa* und *esculenta*, *Tuber cibarium*) während andere zu den gefährlichsten Pflanzengiften zählen (*Amanita muscaria*, *Galorheus vellereus*, *pyrogalus*, *torminosus*, *Pleurotus stypticus*, *Russula emetica*, *Cantharellus aurantiacus*, *Boletus luridus*, *satanas*, *Merulius lacrymans*, *Phallus impudicus*, *Scleroderma vulgare*, *Spermaedia clavus*), sind häufig Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen, ohne dass jedoch die Wichtigkeit der erhaltenen Resultate zur Zahl dieser Untersuchungen in einem richtigen Verhältnisse stände. Die älteren Untersuchungen, von welchen die Braconnot's die ausführlichsten sind, ergaben als allgemeinere Bestandtheile der Schwämme ein krystallinisches Fett, ein butterartig halbflüssiges Oel, Albumin, Schwammzucker (Pilzzucker), Pilzsäure, Boletsäure, Fungin, zwei stickstoffhaltige Materien, von denen die eine in Wasser und in Alkohol, die andere nur in Wasser löslich ist, Salze von Alkalien und Ammoniak, Phosphorsäure, Essigsäure, Gummi, Pflanzenschleim und Wasser.

Von diesen Stoffen sind einige seither als nicht eigenthümlich erkannt. So ist der Pilzstoff oder das Fungin ein Gemenge von Cellulose mit einer stickstoff- und schwefelhaltigen Materie, die schwierig davon zu trennen ist (vergl. d. Art. Fungin), die Identität von Pilz- oder Schwammzucker mit Mannit haben Liebig und Pelouze nachgewiesen, und ebenso wenig sind die Pilz- und Boletsäure

---

[1]) Jahresber. d. chem. Techn. 1856, S. 303.

[2]) Polyt. Notizbl. 1859, Nr. 1; Dingl. polyt. Journ. Bd. CLI, S. 77.

[3]) Literatur: Parmentier, Crell's Annal. Bd. II, S. 174. — Bouillon-Lagrange, Annal. de chim. T. XLVI, p. 191; T. LI, p. 75. — Letellier, Journ. de pharm. T. XXIII, p. 369; T. XVI, p. 109. — Braconnot, Annal. de chim. T. LXIX, p. 424; Annal. de chim. T. LXXIX, p. 265; T. LXXX, p. 272; T. LXXXVII, p. 237. — Vauquelin, Annal. de chim. T. LXXXV, p. 5. — H. Kind, Trommsd. Journ. Bd. IV, S. 124; Peschier, Trommsd. N. Journ. Bd. IX, p. 1. — Bley, Trommsd. N. Journ. Bd. XXV, [2.] S. 119. — Bucholz, Berl. Jahrb. Bd. XIV, S. 111. — A. Buchner u. Wittstein, Repertor. f. Pharm. Bd. LXI, S, 40. — Schlesinger ibid. Bd. LXIV, S. 298. — Schrader, Schweigg. Journ. Bd. XXXIII, S. 389. — Schlossberger u. Döpping, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LII, S. 106. — Apoiger, Buchner's Repert. [3.] Bd. VII, S. 289. — Bolley, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVI, S. 44 u. Pharm. Centralbl. 1853, S. 385. — Schönbein, Phil. Mag. [4.] Bd. XI, S. 137; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVII, S. 496. — Lefort, Compt. rend. T. XLII, p. 90; Instit. 1856, S. 53; Chem. Centralbl. 1856, S. 613. Gobley, Journ. de pharm. [3.], T. XXIX, p. 81. — Schlossberger, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVIII, S. 90. — Wiggers, Canstatt's Jahresber. 1851, S. 23. — Dessaignes, Compt. rend. T. XXXVII, p. 782; Pharm. Centralbl. 1854, S. 1. — Just. Wolff, Vierteljahrschrift f. prakt. Pharm. Bd. III, S. 1.

(s. d. Art.) eigenthümliche Säuren. Nach den Untersuchungen von Bolley ist in *Clavaria flava* Oxalsäure die vorwaltende Säure, in *Agaricus piperatus* fand er Fumarsäure, und zeigte, dass die Eigenschaften der Boletsäure Braconnot's mit denen der Fumarsäure vollständig übereinstimmen. Aus *Agaricus muscarius* erhielt Bolley eine Säure, die nach ihren Eigenschaften Lichenstearinsäure sein konnte, und er hält es für möglich, dass Fumar- und Lichenstearinsäure wie in dem isländischen Moose so auch in Pilzen zusammen vorkommen können. Auch Dessaignes erkannte, dass die aus *Boletus pseudoignarius* dargestellte Boletsäure, welche er auch in kleiner Menge in *Amanita muscaria* und *Agaricus tormentosus* fand, mit der Fumarsäure identisch sei. Die aus den genannten Schwammarten erhaltene rohe Säure, aus welcher die Fumarsäure durch Concentriren und Krystallisiren abgeschieden war, ergab noch Phosphorsäure, Citronsäure und Aepfelsäure, und Dessaignes hält die sogenannte Schwamm- oder Pilzsäure für ein Gemenge von Citronsäure, Aepfelsäure und Phosphorsäure.

Nach Schlossberger und Döpping enthalten die Schwämme sehr viel Wasser, im Durchschnitt 90 Proc., und beinahe alle neben Mannit auch gährungsfähigen Zucker. Sie enthalten verhältnissmässig viel von stickstoffhaltigen Materien und eine grosse Menge phosphorsaurer Salze, und einige auch viel Pflanzenschleim. Auch diese Forscher bestätigen die Angaben Payen's und Fromberg's, dass die gereinigte Faser der Schwämme, Braconnot's Fungin, Cellulose sei, bei der Analyse dieser gereinigten Faser aus verschiedenen Schwämmen erhielten sie Zahlen, welche mit der Zusammensetzung der Cellulose übereinstimmen. Die von den Pilzen ausgehauchten Gase fanden sie vorzugsweise aus Kohlensäure und Kohlenwasserstoffgas bestehend. Freier Wasserstoff konnte aber, entgegen der Angabe Marcet's, nicht nachgewiesen werden.

Lefort untersuchte den essbaren Champignon, *Agaricus campestris*, und fand darin: Cellulose, Mannit, Pflanzeneiweiss, gährungsfähigen Zucker, stickstoffhaltiges Fett (schmelzbar bei 35° C., unangenehm riechend, nicht verseifbar von der Zusammensetzung: Kohlenstoff 56,6, Wasserstoff 10,8, Stickstoff 0,6, Sauerstoff 32,0). Fumar-, Citron- und Aepfelsäure, einen Farbstoff, und ein aromatisches Princip (?). Der Stickstoffgehalt des ganzen Schwamms betrug 2,8 bis 2,9 Proc. — Gobley dagegen fand im essbaren Champignon keinen gährungsfähigen Zucker, das darin enthaltene Fett ist endlich, nach Gobley, ein Gemenge von Oleïn, Margarin, und einer besonderen als Agaricin bezeichneten Fettart, die bei 148° bis 150°C. schmilzt, durch Alkalien nicht verseift werden soll, und von ihm analysirt wurde. Er fand Kohlenstoff 78,4, Wasserstoff 11,1, Sauerstoff 10,5. Nach Gobley ist die mittlere Zusammensetzung der Champignons 90,5 Proc. Wasser, 0,6 Pflanzeneiweiss, 3,2 Cellulose, 0,25 Oleïn, Margarin und Agaricin, 0,35 Mannit, 3,8 durch Wasser und Alkohol ausziehbare Extractivstoffe, 0,85 Chlornatrium, Chlorkalium, phosphorsaures, äpfelsaures, citronensaures und fumarsaures Kali, 0,45 Chlorammonium, phosphorsauren und kohlensauren Kalk. Just. Wolff untersuchte einen Birkenschwamm, *Boletus scaleri* (vergl. 2. Aufl. Bd. II. Abth. 1, S. 1103).

Mit der chemischen Untersuchung des Fliegenschwamms, *Agaricus muscarius* s. *Amanita muscaria* haben sich vorzugsweise Letellier und Apoiger beschäftigt. Die berauschende, ja tödtliche Wirkung,

welche der Genuss dieses Schwammes und des *Agaricus bulbosus* hervorbringt, rührt, nach Letellier, von einer eigenthümlichen Substanz, dem Amanitin her (s. d. Art. 2. Aufl. Bd. I, S. 663). Spätere Untersuchungen des Fliegenschwamms sind von Apoiger angestellt. Nach seinen Untersuchungen enthält der Fliegenschwamm eine in Aether leicht, in Wasser schwer lösliche Säure von stark giftiger Wirkung, eine nicht giftige flüchtige Pflanzenbase und ein flüchtiges nach Champignon riechendes Oel. Für die Basis hat Wiggers ebenfalls den Namen Amanitin vorgeschlagen, was aber nur verwirrend wirken kann. Die Säure, Muscarsäure von Wiggers genannt, ist in den Bleiniederschlägen enthalten. Säure wie Basis verdienen eine eingehendere Untersuchung.

Eine sehr merkwürdige Eigenschaft gewisser Pilze, namentlich des *Boletus luridus* und *Agaricus sanguineus*, hat Schönbein entdeckt. Er fand nämlich, dass diese Pilze eine in Alkohol lösliche Substanz enthalten, welche sich gegen Ozon wie Guajaktinctur verhält, und dadurch blau gefärbt wird, während der ausgepresste Saft der Pilze eine Substanz enthält, welche den inactiven Sauerstoff der Luft in Ozon umzuwandeln und zu binden vermag. Der alkoholische Auszug wird durch inactiven Sauerstoff nicht gebläut, sogleich aber nach dem Vermischen mit dem ausgepressten Saft des Pilzes, welch letzterer sein Ozon auch an andere oxydirbare Körper abgiebt und sich nachher, der Luft ausgesetzt, wieder mit Ozon beladet. Beim Erhitzen verliert der ausgepresste Saft das Vermögen Sauerstoff zu ozonisiren.

Die allgemeinen Kennzeichen giftiger Pilze sind nicht immer leicht festzustellen. Im Allgemeinen hält man alle Pilze für schädlich, welche 1) beim Durchschneiden schnell ihre Farbe ändern, z. B. blau anlaufen, 2) beim Zerbrechen einen milchigen Saft aussickern, 3) wenn sie alt sind, in eine schwarze Jauche zerfliessen, 4) unangenehmen Geruch und Geschmack besitzen, 5) grell gefärbt sind. Manche Arten sind roh genossen giftig, verlieren aber in Salzwasser, oder wenn sie gekocht werden, ihre schädlichen Eigenschaften. *G.-B.*

Schwärze, Druckerschwärze. Alle gewöhnlich zum Druck von Büchern, Lithographien, Kupferstichen u. s. w. verwendeten schwarzen Farben bestehen wesentlich aus einem stark gekochten trocknenden Oele, dem man Russ oder Kohle von möglichst feiner Vertheilung und intensivster Schwärze beigemischt hat. Seife und verschiedene Harze dienen bisweilen, dem gekochten Oel die geeignete Consistenz zu geben, Zusatz von blauer und rother Farbe, um das Lüstre der Farbe zu erhöhen. Man hat statt gekochtem Oel Copaivabalsam empfohlen, der aber seines intensiven Geruches wegen kaum benutzt werden kann, canadischer Balsam trocknet zu schnell an der Luft. Delarue's Vorschlag, Glycerin statt Oel anzuwenden, giebt einen der grössten Vorzüge der bisherigen Druckerfarbe, ihre Unlöslichkeit in Wasser, auf, ohne wesentliche Vortheile zu bieten.

Die Bereitung eines guten Firniss zur Druckerschwärze erfordert viel Uebung und Aufmerksamkeit, und ist hauptsächlich wohl deshalb die Farbenbereitung das Geschäft grosser Fabriken geworden, welche die genauen Methoden und Gemengtheile, welche sie benutzen, sehr geheim halten. Die meisten derselben bereiten sich die verschiedenen Sorten Russ und Kohle ebenfalls selbst und besitzen mechanische

Vorrichtungen um dieselben dem Oele aufs Innigste und Gleichmässigste zu incorporiren.

Am meisten bedient man sich des Leinöls zum Firnisskochen; wo Nussöl billig zu haben ist, findet auch dieses häufige Verwendung, jedoch, wie es scheint, ohne besonderen Vortheil, denn es ist schwer, ihm eine ebenso grosse Consistenz wie dem Leinöl zu ertheilen, und jedenfalls verliert es dabei mehr an Gewicht. Vor allem ist darauf zu sehen, dass man altes, gut abgelagertes, von Schleimtheilen möglichst freies Oel verwende. Wenn solches nicht zu erhalten ist, soll man es zweckmässig mit einigen Procenten englischer Schwefelsäure läutern, die Säure durch öfteres Waschen mit Wasser vollständig entfernen, ehe man es zum Firnisssieden benutzt, man wird aber nicht leicht daraus guten Firniss erhalten.

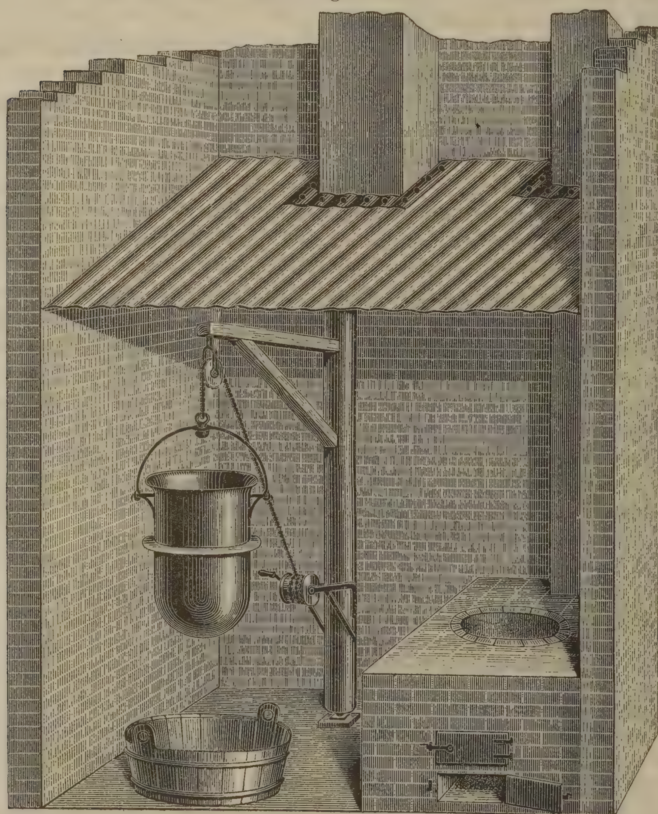
Ein geübter Firnisssieder bedarf nur eines mehr hohen als weiten kupfernen Kessels und gutes altes Leinöl, um in der möglichst kurzen Zeit auf einem gut regulirten Feuer einen untadelhaften Firniss von jeder beliebigen Consistenz zu sieden; der zu beobachtenden Vorsichtsmassregeln sind wenige, müssen aber genau erkannt und sorgfältig nach deren Andeutung verfahren werden.

Man darf nur den mit Oel gefüllten Theil des Kessels dem Feuer aussetzen. Anfangs kann man rasch heizen, bis die Feuchtigkeit aus dem Oel unter prasselndem Geräusch entwichen ist und leichter gelber Schaum sich darauf zeigt, während das Oel in leichter wallender Bewegung ist. Man muss auch dann noch mit der Steigerung der Hitze fortfahren, jedoch unter steter Beobachtung, bis sich scharf riechende Dämpfe in Menge zu entwickeln beginnen. Von nun an beginnt die Firnissbildung, aber auch die erste Gefahr. Lässt man die Temperatur sinken, so geht die Firnissbildung nicht weiter; steigt dieselbe, so findet zu rasche Zersetzung statt und das Oel läuft über. Es kommt aber darauf an, diese Temperatur zu erhalten und ganz allmälig wenig zu steigern. Wer hier übereilt, wird entweder plötzlich das Oel übersteigen und trotz aller Vorsicht dasselbe sich entzünden sehen; oft genügt dies zu veranlassen ein auf das Oel fallender Sonnenstrahl. Wenn allmälig das Oel gar keine scharfen Dämpfe mehr ausstösst, wenn es in ganz feinen Blasen kocht und die Oberfläche wie aus Platten gebildet erscheint, dickerer Rauch sich erhebt und schwer abzieht, während über der Oberfläche des Oeles die Schicht durchsichtiger erscheint, so darf die Hitze um etwas steigen, und es schreitet nun gefahrlos die Verdickung rasch vorwärts. Aber hat man diesen Punkt zu rasch zu erreichen gestrebt, sind noch Theile in dem Oele, die durch die Hitze noch nicht soweit als die übrigen verändert worden, so pflegt fast unfehlbar plötzlich eine Entzündung einzutreten, und zwar ohne dass Feuer mit dem Oel oder dessen Dämpfen in Berührung kommt. In diesem Zustande hilft es dann nichts mehr einen Deckel auf den Kessel legen zu wollen, das Oel entzündet sich, brennt trotz des Deckels, steigt über, auch wenn der Kessel nicht zum dritten Theil damit gefüllt war, und von Centnern von Oel bleiben nur einige Pfunde in dem Kessel, die in eine zähe Masse verwandelt sind. Alle Versuche, durch Beobachtung von Thermometern, die man in das Oel senkt, das Sieden reguliren zu wollen, führen nicht zum Ziel, weil es eben darauf ankommt, eine genügende Zeit lang eine genügend hohe Temperatur auf das Oel einwirken zu lassen, und weil die Temperatur, die anfangs die erste Zer-

setzung des Oels einzuleiten genügt, nicht mehr hinreicht, um dieselbe Zersetzung zu Ende zu führen, die Wärme auch nicht eine bestimmte Grenze überschreiten darf, ehe dieser Theil der Veränderung durch die Hitze vollständig erreicht ist, da sonst die Einwirkung eine nicht mehr zu mässigende Heftigkeit annimmt. Die rasche Verdickung des Oels findet aber erst statt, wenn sofort nach vollendeter Zersetzung des Glycerins die geeignete Temperaturerhöhung bewirkt und erhalten wird, bis man Firniss von der verlangten Consistenz erzielt hat. Sollte während dem Sieden unerwartet die Temperatur zu hoch werden, so giebt es nur ein genügendes Mittel sie zu mässigen. Es besteht dies darin, dass man alten kalten Firniss zur Hand hat und mit einer grossen Kelle einige Pfunde zusetzt. Es genügt oft $1/2$ Pfund, um die Ueberhitzung von 2 Centnern Firniss zu mässigen, wenn man den Fortgang der Operation aufmerksam beobachtet. Auch wird hierdurch der Firnissprocess nicht gestört. Für minder Geübte ist eine sehr zweckmässige Einrichtung zum Firnisssieden folgende (Fig. 45).

In der einen Ecke eines aus Backsteinen gebauten, nach vorn of-

Fig. 45.



fenen, mit gewelltem Eisenblech gedeckten Schuppens steht ein aus Backsteinen gemauerter, mit Heizthüre, Rost, Aschenfall und einem das Dach überragenden Schornstein versehener Herdofen, in den sich das zum Firnisssieden bestimmte Gefäss bis zu seiner halben Höhe einsetzt, wo es mit einem eisernen Kranz auf der Herdplatte ruht. Das Gefäss ist oben mit einem Paar weit abstehender eiserner Ohren versehen, in welche ein grosser eiserner Bügel greift, an den mittelst einer Kette das Gefäss aufgehängt ist. Die Kette geht über eine Rolle, welche von einem Krahn getragen wird. Eine daran befestigte Winde gestattet, das Gefäss leicht zu heben oder zu senken, und durch Drehung des Krahns kann man dies sowohl über dem Ofen, wie über einem Wassergefäss, welches in der anderen Ecke des Schuppens steht, vornehmen. Das Wassergefäss ist nur halb so tief als der Firnisskessel, derselbe ist am oberen Rand auf etwa 2 Zoll etwas erweitert, dadurch ist es leicht, indem man durch das Henk desselben eine eiserne Stange steckt, den passenden Deckel einzusetzen und herauszunehmen, ohne Gefahr zu laufen sich zu verbrennen, auch wenn das Oel mit starker Flamme brennt. Die Form des Deckels bedingt, dass condensirte Dämpfe in das Gefäss zurücklaufen. Der höchstens bis zur Hälfte mit altem Leinöl gefüllte Kessel wird in den Ofen niedergelassen und ein lebhaftes Feuer darunter angezündet. Alsbald bilden sich Blasen und das Oel scheint kochen zu wollen, es rührt dies jedoch nur von Feuchtigkeit her die das Oel enthält, und hört diese Entwicklung von kleinen Blasen alsbald auf, wenn das Oel heisser wird. Das Oel fliesst dann zuerst ruhig, bald beginnt es aber zu rauchen und einen scharfen Geruch auszustossen. Bald darauf kocht es wirklich. Man darf nun das Feuer zwar nicht soviel schwächen, dass das Kochen abnimmt, muss aber es auch nicht vermehren, damit das Oel nicht zu rasch eine zu hohe Temperatur annehme, denn in letzterem Fall läuft man Gefahr, dass das Oel übersteigt. Vermindert man aber das Feuer, so dass das Kochen nachlässt, so schreitet der Process der Firnissbildung und der Verdickung des Oels nicht weiter fort oder doch so langsam, dass man viele Stunden Zeit verlieren kann. Wenn man in dem beschriebenen Apparate kocht und ein Feuer erhält, über dem im Laufe einer Stunde $1^1/_2$ bis 2 Centner Oel bis zum Kochen erhitzt wurden, so wird es in der Regel genügen, die Aschenthüre zu schliessen, um etwa eine halbe Stunde lang die richtige Temperatur zu erhalten, dann giebt man wieder allmälig neues Brennmaterial auf, jedoch nicht zu viel auf einmal. Das beste Mittel, um zu sehen, ob man das Oel in der richtigen Hitze erhält, besteht darin, zu versuchen, ob man den entweichenden Dampf am Rande des Gefässes mit brennendem Papier entzünden kann. Es wird dies bei hinreichendem Feuer etwa $^1/_2$ Stunde, nachdem das Oel zu kochen begonnen hat, möglich sein. Bei dieser Temperatur muss es erhalten werden, so dass der Rauch sich zwar entzündet und mit bläulicher Flamme brennt, aber auch von selbst wieder erlöscht, oder doch leicht erstickt, wenn der Deckel einen Augenblick aufgesetzt wird. Wenn zu dieser Zeit gelbbrennende Flammen sich zeigen und nicht erlöschen, wenn der Deckel einen Moment aufgesetzt wird, so ist die Hitze zu gross, dann muss man rasch den Kessel abheben, und abkühlen, besonders wenn diese sehr hohe Temperatur rasch erreicht wurde, sonst kann es leicht so heiss werden, dass jene nicht mehr zu mässigende Zersetzung und Brennen eintritt. Viele behaupten, es lasse

sich kein guter Firniss kochen, wenn man das Oel nicht brennen lasse. Dies ist nicht der Fall, nur ist es viel leichter zu beurtheilen, ob man einen zähen Firniss erhalten wird, wenn man denselben, sobald die Flamme des angezündeten Rauches nicht mehr von selbst erlischt, das Gefäss vom Feuer abhebt, etwa 3 bis 5 Minuten brennen lässt, dann die Flamme durch Auflegen des Deckels erstickt, nach etwa 5 bis 10 Minuten Abkühlung in der Luft etwas Firniss heraus nimmt, diesen bis auf die gewöhnliche Temperatur durch Auftröpfeln auf einen kalten Körper abkühlt und zusieht, ob er sich zwischen den Fingern zu 1 bis $1^1/_2$ Zoll langen Fäden auszieht ohne abzureissen. Hat der Firniss noch nicht die gehörige Steife und Zähigkeit erlangt, so setzt man ihn wieder aufs Feuer, erhitzt bis zum Brennen, zündet an, und wiederholt dies, bis man die genügende Consistenz erzielt hat, wozu vom Beginn des Rauchens an 2 bis 3 Stunden mindestens erforderlich bleiben. Man darf den Firniss nie längere Zeit brennen lassen, um sofort die gewünschte Zähigkeit mit einem Male zu erreichen, noch weniger ihn während des Brennens auf dem Feuer lassen, weil er im letzteren Falle fast sicher sich so stark erhitzt, dass er übersteigt, in ersterem aber die Wände des Kessels so heiss werden, dass an denselben Verkohlung eintritt, wodurch harte schwarze Kohle in den Firniss gelangt, die sich nicht leicht absetzt und die Farbe sehr verschlechtert. Wegen der Erhitzung der nicht von Oel berührten Stellen des Kessels kann man auch nicht gut flache Kessel zum Firnisssieden anwenden. Der entzündete Firniss kann, wenn er spät vom Feuer gehoben wird, oder wenn man nicht sorgfältig und oft geprüft hat, um den Moment zu finden, wo die Dämpfe eben anfangen dauernd zu brennen, wenn man sie entzündet, so heiss sein, dass er auch nach dem Abheben vom Feuer überzusteigen droht. Deshalb stellt man ein flaches Gefäss mit Wasser auf, und taucht den Boden des Firnisskessels hinein, wenn man ein heftiges Steigen wahrnimmt. Das Einsenken muss mit Ruhe geschehen, damit kein Spritzen des Wassers stattfinde, und das Wasser nicht höher als $^1/_3$ der Höhe des Kessels reichen kann. Um keine Ueberhitzung zu bewirken, ist es eben am besten, recht häufig die Entzündlichkeit der Dämpfe zu prüfen. Der Deckel hat einen breiten Henk, in den man eine spatelförmige Eisenstange von $3^1/_2$ Fuss Länge einschiebt, welche an dem freien Ende Krückenform hat. Hiermit ist man im Stande, den Deckel jederzeit sicher und kräftig zu hantiren. Die Neigung des Randes des Deckels ist etwas weniger steil als die Neigung des Randes des Gefässes. Ganz zweckmässig sind auch hölzerne Deckel, deren Unterseite mit Packleinwand dick beschlagen ist. Die letztere wird angefeuchtet, darf aber nicht so nass sein, dass beim Aufsetzen auf das Gefäss Tropfen Wasser in das Oel fallen können, weil dadurch Uebersteigen oder sogar Umherschleudern des siedenden Oeles veranlasst würde.

Wenn man einen möglichst farblosen Firniss darstellen will, was übrigens nur für bunte Farben von Werth ist, so muss man ganz besonders darauf sehen, dass der Kessel vollkommen blank und frei von Oxyd sei, darf den Firniss aber auch nicht brennen lassen. In dem oben beschriebenen Apparate, wo die Dämpfe gar keine Gelegenheit finden an das Feuer zu gelangen, hat dies keine Schwierigkeit, nur dauert das Kochen, auch wenn man die Temperatur stets über 300° C. erhält, was unbedingt erforderlich, doch mindestens um die halbe

Zeit länger als beim Brennen, wobei freilich der Materialverlust etwas grösser und nicht unter 10 Procent beträgt. Man hat vorgeschlagen, in völlig verschliessbaren Blasen den Firniss zu sieden, und wenn er hinreichend erhitzt, dieselben mit Gewalt zu dichten. Es ist dies ohne Nutzen, und mit der aller grössten Gefahr verbunden. In der Seidel'schen Druckerei zu Salzbach sprang z. B. einmal eine solche luftdicht geschlossene Blase; über zwanzig Arbeiter wurden stark verletzt, und fast die Hälfte starb an den erhaltenen Wunden.

Anders verhält es sich mit Gehlen's[1]) Vorschlag auf das bis zur Entzündungstemperatur erhitzte Oel Wasser vermittelst einer Bürste in sehr feinen Tropfen zu spritzen. Es ist nicht zu leugnen, dass dies Verfahren unter übrigens gleichen Bedingungen die Firnissbildung sehr beschleunigt und hellen Firniss liefert, es muss aber auch zugegeben werden, dass es nur von sehr geschickter Hand ausgeführt werden darf, und doch leicht zu explosionsartigem Umherschleudern des Oeles führen kann, wenn durch Zufall einmal ein etwas grösserer Wassertropfen in das Oel fällt. Man hat vielfach sich gegen das in der Praxis sehr allgemein übliche Eintauchen von altbackenen Brotschnitten, Zwiebeln und dergleichen ausgesprochen, als nutzlos oder höchstens als ein ungenaues Maass für die Temperatur des Oeles liefernd. Bei richtiger Anwendung und genauer Beobachtung wird man sich jedoch hier wie in vielen Fällen überzeugen, dass, wenn die Praktiker ein Verfahren mit Zähigkeit festhalten, sie dazu guten Grund haben, wenn sie auch keine Erklärung davon zu geben wissen, und dass das Eintauchen von Substanzen, die Wasser so gebunden und vertheilt enthalten, dass dasselbe nur allmälig von dem siedenden Oele ausgetrieben wird, ähnlich aber gefahrlos dieselbe Wirkung hervorbringt, wie das gefahrvolle Aufspritzen von Wassertröpfchen. Man muss mit dem Eintauchen der Zwiebeln erst beginnen, wenn das Oel schon kocht, vorher entweicht aus denselben nutzlos ihr Feuchtigkeitsgehalt. Man thut gut, sie an eine eiserne Gabel gespiesst oder an Drähte gehängt einzuführen, um sie zu entfernen, wenn sie bis in das Innere gebraten sind, weil dieselben sonst den Firniss nutzlos dunkler färben, und harte verbrannte Stücke sich ablösen, die den Firniss verunreinigen. Man soll nach vielen Angaben zweierlei Firniss vorräthig halten, einen dickeren in der warmen Jahreszeit zu verbrauchen, einen weniger consistenten für den Winter. Man hat alle Ursache, vorsichtig mit Anwendung von schwach gekochtem Firniss zu sein, weil derselbe sich zu sehr in das Papier einzieht, gelb durchschlägt oder Ränder erzeugt, und auf der Farbenplatte sitzen bleibt, während die Farbkörper an die Walze anhängen, und dann der Druck grau und matt erscheint, mit der Zeit vergilbend. In der Regel wird man keinen zu steifen Firniss haben, und sollte die Farbe ja zu zäh erscheinen, so ist durch Zusatz von etwas Firniss oder von etwas mit Seife versetztem Firniss stets zu helfen. Es steht aber in der That bei jedem, dem Firniss die erforderliche Consistenz durch längeres Kochen und öfteres Brennen zu geben, die er für seine Farbe bedarf; wie denn z. B. der für die Kupferdruckfarbe geeignete Firniss allerdings viel zu stark gekocht ist, um für Buchdruckerfarbe verwandt zu werden. Es soll nur davor gewarnt werden, dass man nicht eine mit sehr consistentem Firniss bereitete Farbe mit

---

[1]) Dessen Journ. f. Phys. u. Chem. Bd. I, S. 470.

einem sehr wenig gekochten Oel zu verdünnen versuche, weil dadurch alle oben beschriebenen Fehler im höchsten Grade hervorgerufen werden.

Diejenigen, welche minder zähe Firnisse kochen und dieselben durch Zusatz von Colophonium verdicken, lassen den Firniss etwas abkühlen, und rühren dann das in einem eisernen Topf geschmolzene Colophon, in langsamen Strahl eingiessend, sorgfältig ein Wenn der Firniss noch sehr heiss ist, so hat man sich in Acht zu nehmen, dass durch die Verflüchtigung von in dem Colophon befindlichem Terpentinöl nicht ein so heftiges Aufkochen entstehe, dass die Masse übersteigt. Noch leichter hat man dies zu fürchten, wenn man das Colophon in gröblichem Pulver einschüttet, wo man nur eine Handvoll nach der anderen zuwerfen darf, und warten muss, bis Schmelzung und Lösung stattgefunden hat und das Schäumen vorüber ist.

Für die Buchdruckerfarbe ist Seife ein unerlässlicher Zusatz, um derselben die Eigenschaft zu ertheilen, von gefeuchtetem Papier rein von den Lettern weggenommen zu werden, wodurch das lästige Verschmieren vermieden wird. Die Seife, welche man zusetzt, ist gelbe englische Harzseife, welche man in feine Blätter geschabt und an einem warmen Orte so vollständig als thunlich getrocknet hat. Man rührt das gröbliche Seifenpulver nur in kleinen Portionen ein, weil die heisse Firnissmasse das noch vorhandene Wasser schnell in Dampf verwandelt, wodurch ein starkes Schäumen entsteht.

Ist alle Seife zugesetzt, so wird man gut thun, das Gefäss nochmals auf das Feuer zu bringen, um das etwa noch vorhandene Wasser auszutreiben, was durchaus nicht im Firniss bleiben darf. Sowie kein Schäumen und keine Dampfentwickelung auf dem Feuer mehr stattfindet, setzt man das Gefäss zur Seite, und lässt den Firniss so langsam als möglich erkalten, damit alle etwa vorhandenen festen Theilchen sich absetzen können. Je länger er sich absetzen kann und aufbewahrt wird, desto besser wird er sich verarbeiten.

Um die Farbe für Buchdrucker zu bereiten, ist als wesentliches Ingredienz nur Russ zu verwenden, und die Schönheit, Schwärze, Feinheit des Russes ist es zumeist, was die Güte der Farbe bedingt. Nur der Russ ist leicht und fein genug, um sich gleichmässig mit dem Firniss von dem Farbentisch auf die Walze und Lettern übertragen zu lassen, alle anderen schwarzen Farben, wie gebranntes Elfenbein, Frankfurterschwarz u. s. w. sind zu schwer, mindestens um allein Anwendung finden zu können. Aber die stets etwas bräunliche Farbe, auch des besten gebrannten Russes, lässt sich durch Zusatz von Berlinerblau oder Indig verdecken, so dass das Schwarz intensiver erscheint. Gleichzeitiger Zusatz von Roth, dunkelm Eisenoxyd (*indian red*) oder von rothem Lack, giebt der Farbe Feuer. Es kommen auch englische Farben vor [1]), welche Campecheholzfarbstoff neben Russ enthalten.

Der Russ muss, bevor er zur Druckerschwärzebereitung verwandt werden kann, nochmals gebrannt und calcinirt werden, um die darin stets vorhandenen Brandharze und Oele zu entfernen und zu zerstören, weil dieselben sonst braune Ränder der gedruckten Buchstaben veranlassen, indem sie von dem Papier aufgesogen werden. Man kann dieselben zwar durch Behandlung mit Spiritus oder alkalischer Lauge auswaschen, dabei wird aber der Russ so dicht, dass er fast alle seine Vorzüge ein-

---

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CV, S. 281.

gebüsst hat. Es sind viele Vorschläge in Betreff des Calcinirens des Russes gemacht worden, das einzig gute Verfahren scheint jedoch das zu sein, welches man schon von Altersher befolgt, dass man nämlich den Russ so fest als möglich in ein dicht schliessendes Gefäss eindrückt, oder auch nur in dem Fass, worin er versandt wird, dieses in die Erde eingräbt, dann einen etwa 3 Zoll dicken Stock in der Mitte bis auf den Boden durchstösst, wieder auszieht, in das dadurch entstandene Loch einen mit Terpentinöl befeuchteten Büschel Werg hineinwirft, diesen anzündet, so den Russ am Boden in der Mitte entzündet, ruhig weiter glimmen lässt und zuletzt, wenn keine brenzlichen Dämpfe mehr entweichen, durch festes Verschliessen des Deckels erstickt. Andere befeuchten den Russ mit etwas Spiritus, und füllen damit einen aus zwei beweglichen Hälften bestehenden Cylinder von Eisenblech. Den Russ verdichtet man durch Aufsetzen und Eintreiben eines genau in den Cylinder passenden Holzstempels. Dann öffnet man die Hülle von Eisenblech, und legt den gebildeten Russcylinder zur Seite. Wenn man eine genügende Menge angefertigt hat, legt man drei derselben, um sie zu entzünden, auf glühende Kohlen, bringt sie dann auf eine saubere Steinplatte in einen Raum, den man durch Aufstellen von vier Backsteinen gebildet hat, legt drei andere Russcylinder quer darüber, über diese wieder eine Schicht, und zuletzt eine vierte, wovon der kleine hohle Raum zwischen den Backsteinen angefüllt sein wird. Es entweichen anfangs stark gelbgefärbte Dämpfe, bis die Cylinder ringsum glühen. Man legt nun die drei obenaufliegenden in ein gleiches aus Backsteinen gebildetes Oefchen, und bringt drei Lagen ungebrannter Russcylinder darauf, um damit wie mit den ersten zu verfahren. Die keinen Rauch mehr ausstossenden glühenden Russcylinder zerstösst man mit der Zange, und wenn auch die zerbrochenen Stücke nur glühen und nicht mehr rauchen, so fegt man den glühenden Russ schnell in eine ganz luftdicht zu verschliessende eiserne Büchse und lässt ihn darin vollständig erkalten. Alle Vorschläge, den Russ in Tiegel gepackt zwischen Kohlen zu glühen, oder in Töpfen in den Töpferofen einzusetzen, oder in Blechcapseln in glühende Retorten zu schieben, sind nicht zu loben, weil bei diesen Verfahrungsweisen die brenzlichen Stoffe weniger verdampfen, als durch die rasch einwirkende Hitze zersetzt werden, und geschmolzene Kohle hinterlassen, die sehr hart ist, körnig bleibt und Auftragewalzen, Lettern und Holzstöcke beschädigt. Der Verlust an Russ beträgt freilich bei dem Brennen im Fass bis zu 20 Proc. an Gewicht.

Alle Farbstoffe, die ausser dem Russ der Buchdruckerfarbe zugemischt werden sollen, müssen vorher mit Spiritus oder Terpentinöl auf der Platte mit dem Läufer äusserst fein zerrieben, nach dem Trocknen wieder gepulvert und durch ein feines Seidensieb geschlagen werden.

Man bringt die erforderliche Menge Farbe nebst dem Russ in ein Gefäss, giesst die passende Menge Firniss, mit Seife versetzt, nachdem man ihn erwärmt und dadurch flüssiger gemacht, aber nicht zu stark erhitzt hat, darauf, und verarbeitet alles zu einem Teig, der dann in einer Farbenmühle gleichmässig gerieben und durchgearbeitet wird. Die fertige Farbe hebt man in zugelötheten Blechbüchsen am besten auf.

Savage [1]) schreibt vor, 12 Pfund Leinöl zu kochen, dann 6 Pfund

---

[1]) On the prepar. of printing Ink. London. 1832; daraus Journ. f. Buchdrkunst.

dunkles Colophonium darin zu lösen, $1\frac{3}{4}$ Pfund trockne gelbe Seife zuzusetzen, und damit $\frac{1}{3}$ Pfund Berlinerblau oder Indig und $7\frac{1}{2}$ Pfund Russ zur Farbe anzureiben. Eine andere Vorschrift von demselben zu feinster Farbe lautet: 9 Loth Copaivabalsam, 3 Loth Harzseife, 3 Loth Russ, $1\frac{1}{4}$ Loth Berlinerblau, $\frac{3}{4}$ Loth *Indian Red* (purpurfarbiges Eisenoxyd). Rouget de Lisle[1]) giebt nichts weiter als die Abschrift dieser Recepte. Häufig ist der Russ so beschaffen, dass man eine etwas grössere Menge incorporiren kann.

Für rothe, blaue, gelbe Buchdruckfarben ist es schwer, einen Firniss zu bereiten, der durch seine Farbe die Schönheit der Pigmente nicht beeinträchtigt. Das leichteste ist, Copaivabalsam mit etwa $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{20}$ gepulverter weisser Marseillerseife zu mengen und etwas zu erwärmen, dann den vorher mit Spiritus auf der Platte feingeriebenen Farbstoff, nachdem er wieder getrocknet, beizumischen. Man muss thunlichst wenig Firniss und viel Pigment anwenden. Auch ist es gut, frischen Copaivabalsam vorher in einer grossen Porcellanschale mehrere Stunden lang mit viel Wasser heftig zu kochen, er verliert viel von seinem üblen Geruch und wird zäher, schlägt dann auch nicht leicht durch das Papier. Wenn hellere Farben gedruckt werden sollen, so thut man am besten, recht intensive Pigmente mit viel kohlensaurer Magnesia zu mischen, darf aber ja nicht schweres Weiss, z. B. Bleiweiss dazu verwenden. Man kann dann auch ganz gut hellen gekochten Leinölfirniss mit $\frac{1}{20}$ weisser Seife versetzt anwenden, und wird schöne klare Drucke erzielen.

Schönes Roth liefert bester Zinnober, mit $\frac{1}{10}$ Carmin und $\frac{1}{2}$ Magnesia versetzt. Anwendung von viel Carmin macht die Farbe sehr theuer.

Blau giebt Ultramarin (jedoch nur die dunkelsten in der Kattundruckerei verwendeten Sorten), mit Magnesia. Die zur Papierfabrikation gearbeiteten Sorten lassen sich nicht verwenden, weil sie zu dicht und schwer sind.

Gelb lässt sich mit dunklem Chromgelb und Magnesia gut herstellen, besseres liefert Chromzink, wenn es so helle Färbung haben darf.

Berlinerblau mit Chromgelb, und viel Magnesia, oder Ultramarin und Chromzink liefern schönes Grün.

Bister liefert die beste braune Farbe, die eigenthümliche Sepiafarbe lässt sich aber nur durch diese selbst erzielen.

Wenn es sich darum handelt, einzelne Abzüge von Holzstöcken oder anderem Letternsatz anzufertigen, die eine ganz besondere Schwärze zeigen sollen, so kann man eine gute Druckerschwärze mit etwa $\frac{1}{10}$ ihres Gewichts feinpräparirtem Elfenbeinschwarz vermengen. Das Elfenbein zu solchem Zweck brennt man am besten selbst, indem man einen hessischen Tiegel mit reinen Elfenbeinabfällen, die vom Drechsler zu erhalten sind, füllt, den Deckel sorgfältig mit Thon lutirt, anfangs zwischen wenig glühende Kohlen stellt und das Feuer erst verstärkt, wenn die meisten Destillationsproducte entwickelt sind. Sobald aus dem Tiegel gar keine Dämpfe mehr entweichen, hebt man ihn aus dem Feuer, verschmiert die Fugen des Lutums mit dünnem Thonbrei, lässt vollständig erkalten, und reibt die erhaltene Elfenbeinkohle auf der Glasplatte mit dem Läufer ganz fein.

---

[1]) Bull. de la Soc. d'encour 1845; daraus Dingl. pol. Journ., Bd. XCIX, S. 318.

Die damit bereitete Schwärze trägt ein gewandter Drucker am besten mit dem weichen Ballen der Hand auf, wobei er je nach Bedarf die einzelnen Stellen stärker oder dünner mit Farbe zu versehen vermag.

Die Schwärze, deren sich die Lithographen bedienen, bereitet man durch Zusammenreiben von starkgekochtem Leinöl, dem oben beschriebenen Firniss, mit feinstem calcinirten Russ. Einige empfehlen den Zusatz von Frankfurter Schwarz und Berliner Blau. Hier findet kein Zusatz von Seife statt. Es wird dem Firniss noch mehr Farbstoff als bei der Buchdruckerschwärze incorporirt und daher eine noch steifere Farbe erhalten.

Um die benutzten mit Zeichnungen versehenen lithographischen Steine aufbewahren und wieder drucken zu können, muss die Zeichnung mit sogenannter Conservationsdinte versehen werden. Es ist dies eine fette Farbe, welche an der Luft nicht vollständig eintrocknet und verhärtet. Man trägt dieselbe, nachdem ausgedruckt worden, mit einer eigens dazu bestimmten Walze gerade wie die Druckerschwärze auf. Man kann dieselbe bereiten aus 5 Thln. Wachs, 5 Thln. Asphalt, 2 Thln. Talg und 1 Thl. Kienruss; dieser Masse giebt man die geeignete Consistenz durch Zusatz von Terpentinöl. Andere verwenden zu demselben Zweck die sogenannte harte lithographische Dinte (s. u.) lösen dieselbe in Wasser in der Wärme auf, giessen soviel Salzsäure zu, bis vollständige Abscheidung aus dem Wasser stattgefunden, giessen letzteres weg, waschen den Rückstand mehrmals mit warmen Wasser ab, formen denselben in Kugeln und schmelzen diese zum Gebrauch bei sehr gelindem Feuer in einem kleinen irdenen Topfe. Sobald sie zergangen, setzen sie etwa das doppelte Volumen Terpentinöl zu und verrühren aufs Sorgfältigste bis zum Erkalten. Die Masse besitzt dann die Consistenz von Wachssalbe. Da darin Gummilack enthalten, der in Terpentinöl nicht löslich ist, so lässt sie sich schlecht entfernen, wenn sie ganz trocken geworden ist.

Die Dinte der Lithographen zu Federzeichnungen ist ein Gemenge von Seife mit Harz, welches, mit Wasser angerieben, die Eigenschaft besitzen muss, gut aus der Feder zu fliessen. Es besteht, nach Desmadryll d. Aelt., aus 40 Thln. Wachs, weissem oder gelbem, welches man in einem Kessel erhitzt, bis die aufsteigenden Dämpfe sich durch einen brennenden Spahn entzünden lassen. Man entfernt dann den Kessel vom Feuer und wirft allmälig in kleinen Portionen so, dass die Flamme nicht erlöscht, aber auch nicht zu heftig wird, 22 Thle. gepulverte Marseiller Seife, 28 Thle. Gummilack, 10 Thle. Mastix hinein. Sobald diese sich damit vereinigt haben, erstickt man die Flamme durch Auflegen des Deckels auf den Kessel, rührt mit einem breiten eisernen Spatel den Kienruss sorgfältig ein, setzt wieder auf das Feuer und erhitzt, bis der Dampf sich von Neuem entzündet. Man lässt einige Zeit brennen, erstickt dann die Flamme mit Hülfe des Deckels und giesst eine Probe, die man am folgenden Tage mit Wasser anreibt. Wird die wässerige Lösung zu schnell klebrig, so muss die Masse nochmals erhitzt und gebrannt werden.

Die geschmolzene und bis zum Gestehen an den Gefässwänden abgekühlte Masse giesst man entweder auf eine Platte und schneidet sie nach dem Erkalten in Stängelchen oder man giesst sie in Formen, ähnlich den für Höllenstein und *Lapis causticus* in den Apotheken üblichen, und kühlt die Massen rasch durch Einstellen der Form in ein

Gefäss mit kaltem Wasser. Eine weiche Dinte zu lithographischen Arbeiten erhält man aus folgenden Ingredienzien: 16 Thln. Talg, 10 Thln. Wachs, 16 Thln. Seife, 14 Thln. Gummilack, 5 Thln. feinem Kienruss. Die Bereitung der Mischung gleicht vollkommen der vorher beschriebenen. Nach Lemercier soll man 4 Thle. Wachs, 3 Thle. Talg, 15 Thle. Marseiller Seife, 6 Thle. Gummilack, 3 Thle. Kienruss in obiger Weise behandeln, um eine sehr gute lithographische Dinte herzustellen.

Dinte zu Arbeiten mit dem Pinsel, welche klebriger als die zum Schreiben sein muss, erhält man durch Zusammenschmelzen von 6 Thln. Wachs, 6 Thln. Seife, 3 Thln. Talg und Erhitzen bis zur Entzündung. Man lässt nur kurze Zeit brennen und fügt dann 2 Thle. Kienruss hinzu.

Dinte zu lithographischer Tuschmanier liefert ein auf obige Weise beschriebenes Gemenge aus 8 Thln. Wachs, 3 Thln. Talg, 6 Thln. Seife, 6 Thln. Gummilack, 3 Thln. Kienruss, denen man nach dem Schmelzen 8 Thle. Druckerschwärze zufügt und die Masse dann in dicke Stangen giesst.

Die lithographischen Crayons sind eben auch nichts anderes als die vorher beschriebenen Compositionen, nur härter und von grösserer Cohäsion, damit sie sich fein gespitzt zum Zeichnen benutzen lassen. Engelmann[1]) setzt dieselben zusammen aus 32 Thln. gelbem Wachs, 4 Thln. Talg, 24 Thln. Marseiller Seife, 1 Thl. Salpeter in 7 Thln. Wasser gelöst und 7 Thln. Kienruss. Andere verwenden statt Salpeter Potasche oder Soda, erstere hat den Vorzug, dieselben weit härter zu machen. Nach einer Münchener Vorschrift werden dieselben aus 12 Thln. Jungfernwachs, 8 Thln. Seife, 10 Thln. Gummilack, 1 Thl. concentrirter Sodalösung, 2 Thln. Talg und 4 Thln. Kienruss zusammengesetzt. Diese Masse soll jedoch Crayons liefern, die nur frisch gut sind, aber in Gläsern aufbewahrt werden müssen, weil sie bei langem Liegen an der Luft weich werden.

Der Kessel, in dem man die Zubereitung vornimmt, muss so gross sein, dass er höchstens zu $^1/_3$ von sämmtlichen Ingredienzien gefüllt wird. Er muss mit einem langen, vorn eisernen, hinten hölzernen Stiele versehen sein, um wie ein grosser Löffel bequem, auch wenn die Masse brennt, vom Feuer genommen und wieder aufgesetzt werden können. Zuerst giebt man Wachs und Talg hinein, dann die geschabte und gutgetrocknete Seife und erhitzt, bis die Dämpfe sich leicht entzünden. Man lässt die vom Feuer abgehobene Masse einige Zeit brennen und erstickt dann die Flamme durch Auflegen des Deckels. Dieser hat in der Mitte eine kleine trichterförmige Vertiefung, welche in ein Loch von höchstens $^1/_2$ Linie Durchmesser endet.

Durch diese lässt man sofort die siedende Salpeterlösung allmälig eintropfen. Es entsteht ein heftiges Aufschäumen, und bei zu raschem Zusatz läuft die Masse leicht über. Sobald das Schäumen vorüber, nimmt man den Deckel ab, setzt wieder aufs Feuer und erhitzt bis zur Entzündung, dämpft diese mit Hülfe des Deckels, rührt sorgfältig den Russ ein, worauf man wieder langsam bis zum Entzünden erhitzt, erstickt aber die Flamme, sowie die Masse zu brennen beginnt. Wenn sie sich bis zum Erkalten an den Rändern abgekühlt hat, schöpft man eine

---

[1]) Das Gesammtgebiet der Lithographie, 1843 Leipzig bei Binder.

Probe, lässt diese bis zum anderen Tage liegen und versucht, ob sie die geeignete Consistenz besitzt. Ist die Masse zu weich, so lässt man sie nochmals kurze Zeit brennen, ist sie zu hart, so muss man eine neue Mischung bereiten und diese kürzere Zeit brennen lassen, dann aber mit der ersten zusammenschmelzen.

Die umgeschmolzene Masse giesst man in Formen.

Für den Kupferdruck verwendet man den dicksten Leinölfirniss und pflegt daher denselben stets zu brennen, auch sind hierfür die schweren schwarzen Farben, Frankfurter Schwarz, calcinirte Hefe, Elfenbein mit Zusatz von Blau und Roth, wie bei der Buchdruckerfarbe, in Gebrauch, weil man diese Schwärze nicht mit Walzen aufträgt, sondern einreibt, ein Trennen des Farbkörpers vom Firniss also nicht zu befürchten ist.

Pfirsichkerne, überhaupt die Kerne von Steinobst, liefern ein intensives Schwarz, hart und schwer, es muss mit Wasser präparirt und gut ausgewaschen werden. Korkabfälle dagegen geben eine sehr feine Kohle mit braunem Reflex. Beide setzen die Kupferdrucker dem durch Calciniren von Traubenkernen und Hefe bereiteten, sogenannten Frankfurter Schwarz zu, nachdem letzteres mit Wasser auf der Platte gerieben, dann mit viel Wasser ausgewaschen und wieder getrocknet worden ist. *V.*

Schwalbennester s. Bd. VII, S. 58.

Schwalbenwurzelbitter, syn. Asclepiadin, ein aus der Wurzel von *Asclepias*, s. *Cynanchum Vincetoxicum* L. dargestellter, noch nicht gehörig charakterisirter Körper (s. Bd. II, Abth. 1, S. 365).

Schwammsäure, Pilzsäure, s. Bd. VI, S. 507.

Schwammstoff, Pilzstoff, s. Fungin Bd. III, S. 207.

Schwammzucker, Pilzzucker identisch mit Mannit (s. Bd. V, S. 118).

Schwarz, Frankfurter, s. Frankfurter Schwarz (Bd. III, S. 192).

Schwarzbeize, Eisenbeize, Eisenbrühe, nennt man die zum Schwarzfärben häufig benutzte Lösung des unreinen essigsauren Eisenoxyduls. Es muss stets neben dem Oxydulsalz Oxydsalz für die Zwecke der Färberei enthalten. Man bereitet es, indem man verrostete Nägel oder Eisenblechschnitzel in ein Fass mit doppeltem Boden wirft und über dieselben erwärmten Essig oder lieber noch Holzessig giesst, das mit Essig befeuchtete Eisen lässt man einige Zeit der Luft ausgesetzt und giesst dann wieder den unten abgezogenen Essig oben darauf. Mit Schnellessig gewinnt man eine Lösung von 8^{0}B. (1,06 specif. Gew.), mit Holzessig von 9 bis 16^{0}B. (1,07 bis 1,12 specif. Gew.), sie besitzt eine schmutzig gelbgrüne Färbung.

Wenn man 100 Thle. krystallisirten Eisenvitriol mit 147 Thln. Bleizucker, beide in concentrirter Lösung, vermischt, so erhält man einen Niederschlag von schwefelsaurem Blei und eine Lösung von essigsaurem Eisenoxydul. Letztere muss an der Luft stehen, damit sie sich theilweise in Oxydsalz verwandeln kann; um hierbei die Ausscheidung schwerlöslichen basischen Salzes zu verhüten, muss sofort etwas Essig

zugesetzt werden. Statt des essigsauren Bleies kann man auch recht wohl eine klare Lösung von rohem holzessigsauren Kalk anwenden.

Die Verwendung dieser Beize zum Färben von Geweben s. Art. Schwarzfärben.

Holz pflegt man schwarz zu beizen, indem dasselbe mit der beschriebenen Schwarzbeize oder mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydoxydul tränkt und, nachdem dieselbe eingezogen, mit einer Abkochung von 1 Thl. Galläpfel in 20 Thln. Wasser oder von 1 Thl. Galläpfel und $^1/_2$ Thl. Campecheholz so lange überstreicht, bis kein freies Eisensalz mehr vorhanden, welches die Farbe verschlechtern würde. Trägt man nach dem Eisensalz erst schwefelsaure Indiglösung und dann die gerbstoffhaltige Lösung auf, so wird die Farbe weit schöner. Man kann auch nur eine starke Abkochung von Campecheholz oder eine Lösung von Blauholzextract in seinem zehnfachen Gewicht Wasser anwenden, setzt dann aber der Eisenbeize zweckmässig etwa $^1/_{10}$ des Eisengehaltes an Kupfer in der Form von Kupfervitriol zu. Ein wohlfeileres und schöneres Schwarz erzielt man, nach Karmarsch [1]), wenn man das Holz drei- bis viermal mit sogenannter Runge'scher Tinte bestreicht. Er löst zu dem Zweck 1 Thl. Blauholzextract in 32 Thle. Wasser kochend auf und setzt $^1/_4$ Thl. gelbes chromsaures Kali zu. Statt 1 Thl. Blauholzextract kann man 16 Thle. Blauholz in soviel Wasser kochen, dass man 32 Thle. Absud erhält, und diesen mit $^1/_4$ Thl. chromsaurem Kali versetzen. Die Holzschuhe werden in Frankreich mit einer Lösung gefärbt, die man gewinnt, wenn 6 Pfund Blauholz eine Stunde lang mit 50 Pfund Wasser gekocht, dann 2 Pfund gestossene Galläpfel nebst 1 Pfund Sumach und 2 Pfund Eisenvitriol zugegeben und bis zu 40 Pfund Colatur eingedampft werden. Die damit getränkten und getrockneten Schuhe glänzt man durch Bestreichen mit einer Lösung von einer Handvoll Leinsamen in 2 Pfund Regenwasser, dem heissen Absud setzt man 3 Loth Potasche und $^1/_2$ Pfund gelbes Wachs zu und quirlt dieselben gut durcheinander [2]).

Die Särge pflegt man jetzt häufig glänzend schwarz zu färben, indem man sie zuerst mit Runge'scher Tinte, worin man etwas Leim gelöst hat, bestreicht, und nach dem Trocknen mit einer starken Lösung von Asphalt in Terpentinöl lackirt.

Horn färbt man am besten schwarz, obwohl es auch mit einer Blauholzabkochung und chromsaurem Kali bei mässiger die Hornarbeiten nicht beschädigender Wärme gelingt, wenn man 1 Thl. Quecksilber in der Kälte in 1 Loth concentrirter Salpetersäure löst und dann 2 Thle. Wassser zusetzt, in diese Flüssigkeit die Hornarbeit zwölf Stunden einlegt, darauf mit Wasser vollständig abwäscht, und sie dann eine bis zwei Stunden in eine Lösung von 1 Thl. Schwefelleber in 64 Thle. Wasser bringt, worauf man sie rasch und vorsichtig polirt, weil die Färbung nicht sehr tief geht (Wagner [3]). Zur Nachahmung des Fischbeins mittelst Horn empfiehlt Burnitz [4]) Beizung mit verdünnter Salpetersäure in der etwas Catechu gelöst worden, und nachheriges Ausfärben in Blauholzextract mit chromsaurem Kali.

Zum Schwarzbeizen von Knochen und Elfenbein räth Keller-

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXV, S. 395. — [2]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXVII, S. 157. — [3]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXX, S. 421. — [4]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXVIII, S. 393.

mann[1]) Anbeizen mit verdünnter Salpetersäure, oder mit heissem, starkem Essig, dem man etwa eine Stunde vorher einige rostige Nägel und etwas Alaun zugesetzt hat, während einer halben Stunde und Ausfärben in concentrirtem Blauholzabsud, oder er lässt die Arbeitsstücke nach dem Anbeizen in verdünnter neutraler chromsaurer Kalilösung einige Stunden liegen und färbt dann in heisser Blauholzabkochung aus. Statt des chromsauren Kalis kann man auch Kupfervitriollösung warm anwenden. Mit etwas Salpetersäure versetzte Höllensteinlösung färbt selbst, wenn man die Gegenstände nach langem Einweichen lange der Sonne aussetzt oder sie in Schwefelleberlösung bringt, nicht schön schwarz.

Haare, besonders Pferde- und Schweinehaare, färbt man schwarz, indem man dieselben etwa zwölf Stunden in Kalkwasser einweicht, abspült und je 10 Pfund derselben in einer Abkochung von 5 Pfund Campecheholz in der erforderlichen Menge Wasser, der man zuletzt 5 Loth Eisenvitriol zugesetzt hat, 24 Stunden liegen lässt.

Das Bart- und Kopfhaar der Menschen pflegt man bisweilen durch eine Lösung von Höllenstein in weingeisthaltigem Aether oder indem man diese Lösung mit Fett mengt zu färben. Es ist dabei ein grosser Uebelstand, dass zu wenig Silber eine sehr hässliche rothbraune Färbung erzeugt, jede Berührung der Flüssigkeit mit der Haut aber einen schwarzen Fleck auf dieser bewirkt. Letzteres soll vermieden werden, wenn man das Silbersalz mit etwas Kalkhydrat abreibt und dann, in Oel oder Pommade incorporirt, auf die Haare bringt. Auch zum Färben der weissen Haare von Pferden an einzelnen Körpertheilen soll diese Salbe häufig Anwendung finden. Man färbt das Haar auch wohl mit einer Lösung von Pyrogallussäure allein, oder man tränkt es zuerst mit einer solchen Lösung und behandelt es dann mit einer ammoniakalischen Lösung von Silbersalpeter. Eine andere Art, die lebenden Haare zu färben, besteht darin, dass man ein Gemenge von 1 Thl. sehr feingeriebener Mennige mit 4 Thln. Kalkhydrat mit einer Auflösung von 4 Thln. Cremortartari und 3 Thln. trockener Potasche in 24 Thln. Wasser zu einem Brei anrührt, damit das Haar einreibt, und es einige Stunden mit einer Wachstaffetmütze bedeckt, um die Verdunstung zu verhüten. Man kann das Haar nicht färben, indem man es mit einer Bleilösung befeuchtet und dann mit einem Schwefelalkali behandelt, weil die Bleilösung nicht eindringt und nur ein äusserlich anhängender abwaschbarer schwarzer Niederschlag von Schwefelblei gefällt wird.

Landerer[2]) beschreibt ein im Orient gebräuchliches Haarfärbemittel, welches offenbar minder gefährlich für die Gesundheit ist und sehr schön schwarz färben soll. Es wird erhalten, wenn feingepulverte Galläpfel mit Oel zu einem Teige angeknetet und in einer eisernen Pfanne geröstet werden, bis sich keine Oeldämpfe mehr entwickeln. Hierauf wird die Masse gerieben, mit Wasser angerührt und wieder getrocknet, nochmals befeuchtet und mit einem sehr feinen Pulver einer aus Kupfer und Eisen bestehenden Legirung innig vermischt an einem feuchten Orte aufbewahrt. Man reibt etwas von dieser Masse wie Pommade in Kopfhaare und Bart, und sieht dadurch die Haare prächtig schwarz, weich und glänzend werden.

---

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXX, S. 448. — [2]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXIII, S. 314.

Eine beliebte Vorschrift der Hutmacher, um etwa 100 Hüte schwarz zu färben, ist folgende: 50 Pfund Campecheholz, 5 Pfund Schmack, 7 Pfund Eisenvitriol, 1/2 Pfund Grünspan, 1 Pfund Weinstein. Man färbt bei etwa 88° C.

Zu Knöpfen wird in neuerer Zeit eine sehr grosse Menge von schwarzem Perlenmutter verarbeitet; da dieses selten ist, so hat man gelernt, weisses und ziemlich werthloses gelbes Perlenmutter zu beizen. Es gelingt dies nur mit Silbersalz, und zwar am besten mit einer Mischung von Chlorsilber und salpetersaurem Silber, indem man die fertigen Knöpfe in eine ziemlich concentrirte Lösung von salpetersaurem Silber etwa zwölf Stunden einlegt, auf einem grossen Glastrichter oder einer umgekehrten grossen Flasche mit engem Halse, deren Boden abgesprengt worden ist, gut abtropfen lässt, mit etwas Regenwasser mehrmals abspült, mit einer Kochsalzlösung übergiesst, die in 1 Pfund 1/4 Loth Kochsalz enthält und mindestens eine Stunde stehen lässt. Darauf wäscht man die Knöpfe mit viel Regenwasser, lässt dasselbe gut ablaufen, übergiesst sie nochmals mit einer sehr verdünnten Lösung von salpetersaurem Silber, wozu die letzten Abwaschwasser von der ersten Operation dienen, und setzt sie, so befeuchtet, dem Sonnenlichte oder einige Stunden dem directen Tageslichte aus. Dann wäscht man sie ab und polirt fertig. Man hat wohl auch empfohlen, ammoniakalische Lösungen von Chlorsilber oder salpetersaurem Silber anzuwenden, erhält damit aber keine so guten Resultate. Es ist gerade der geringe Antheil salpetersauren Silbers neben dem Chlorsilber, welches die Schwärzung wie bei den Photographien sehr befördert.

Ueber Lederschwärze s. Bd. IV, S. 803 und gefärbte Handschuhe[1]) ebendaselbst S. 807.

In neuerer Zeit pflegen die schwarzen Handschuhe sehr häufig mit Campecheholzabkochung und chromsaurem Kali gefärbt zu werden. Letzteres trägt man zuerst auf das angefeuchtete Leder und verhütet dadurch das sonst schwer zu vermeidende Durchschlagen der Farbe an dünnen Stellen des Leders.

Auch bei Bereitung der sogenannten Alizarintinte pflegt man ganz oder theilweise Schwarzbeize statt früher gewöhnlich Eisenvitriol anzuwenden. *V.*

Schwarzblech, das gewöhnliche Eisenblech (gegenüber dem verzinnten „Weissblech“ (s. unter Eisen).

Schwarzbleierz, schwarzes Weissbleierz s. Cerussit.

Schwarzbraunstein, Schwarzbraunsteinerz s. Braunstein, schwarzer.

Schwarzcerinerz, syn. Orthit.

Schwarzeisenstein, syn. Psilomelan.

Schwarzerde, *Tschornosem* im Russischen (von *tschorna*, schwarz, und *sem*, Erde). Ein im südlichen Russland sehr verbreiteter humusreicher Ackerboden, der namentlich auch seiner Verbreitung wegen

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. LXXXVI, S. 157.

besonderes Interesse bietet, indem er sich sehr weit erstreckt, und sich in manchen Gouvernements ausschliesslich vorfindet; die südliche Hälfte des europäischen Russlands vom Gouvernement von Räsan bis zum Kaukasus ist mit ihm stellenweise bedeckt, gegen Westen erstreckt diese Erde sich bis nach Ungarn, gegen Osten sind die Grenzen unbekannt. Die Schwarzerde bildet die obersten Schichten, meistens 1 bis 3 Fuss zuweilen aber mehrere Lachter mächtig; sie scheint an Ort und Stelle entstanden, und ist ein umbrabraunes bis schwarzes, inniges Gemenge von organischen Resten mit Sand, Lehm oder Mergel; sie zeichnet sich durch grosse Fruchtbarkeit aus. Hinsichtlich der Entstehung dieses Bodens sind sehr verschiedene Ansichten ausgesprochen. Nach Murchison ist die Schwarzerde, deren Mächtigkeit er zu 20 Fuss angiebt, eine unterseeisch zerstörte und in Schlamm verwandelte schwarze Juraformation. Ehrenberg[1]) konnte mittelst polarisirten Lichts vulcanische Substanzen nicht darin finden, er hält es für eine alte abgelagerte Walderde. Nach Schmidt unterscheidet sich die Schwarzerde durch das Fehlen von Infusorien von Marschboden, durch den structurlosen Humus, der keine pflanzlichen Formen mehr erkennen lässt, von Moor- und Torfboden, durch die Gleichartigkeit seiner Mengung und den geringen Harzgehalt von Heideboden.

Die chemische Analyse der Schwarzerde aus verschiedenen Gegenden Russlands hat unter einander sehr abweichende Resultate gegeben.

Hermann[2]) hat solche Schwarzerde aus dem Gouvernement Räsan untersucht: I. eine noch nicht der Cultur unterworfene sogenannte Jungfernerde, II. von den oberen Schichten eines ungedüngten Ackerbodens, der aber durch vieljährige Cultur an Fruchtbarkeit verloren hatte, III. aus tiefen Schichten desselben Feldes.

	I.	II.	III.
Sand	51,8	53,4	52,7
Kieselsäure	17,8	17,8	18,6
Thonerde	8,9	8,4	8,8
Eisenoxyd	5,5	5,6	5,3
Kalk	0,8	0,9	1,1
Magnesia	0,0	0,8	0,7
Wasser	4,1	3,7	4,0
Phosphorsäure	0,4	0,4	0,4
Quellsäure	2,1	1,7	2,5
Quellsatzsäure	1,8	2,3	1,8
Humussäure	1,8	0,8	1,8
Humusextract	3,1	2,2	0,0
Wurzelfasern u. Humuskohle	1,6	1,6	1,6

Petzholdt ist der Ansicht, dass bei dem von ihm untersuchten Ackerboden die Ursache der Fruchtbarkeit theils in dem grossen Gehalt an Alkalien (besonders Kali) und an Phosphorsäure, sowie an aufgeschlossener Kieselerde zu suchen sei, ausserdem ist der Boden ausgezeichnet durch den grossen Gehalt an organischen Bestandtheilen,

[1]) Berlin. Akad. Ber. 1850, S. 268 u. 364; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LI, S. 172. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XII, S. 277.

welche zum Theil mechanisch günstig einwirken, theils durch Bildung von Kohlensäure von wesentlichem Einfluss sind.

E. Schmidt[1]) untersuchte vier Proben Schwarzerde aus dem Gouvernement Orel, und zwar I., II. und III. jungfräulicher Boden, IV. ungedüngtes Ackerland; das specifische Gewicht der ersteren drei Proben war 2,21, 2,28 und 2,21; von IV. 2,10. — Petzholdt[2]) untersuchte Tschernosem von einem Gute des Kreises Kirsanow im Gouvernement Tambow; V. ist ein gedüngtes Land, auf dem Hanf, Mohn, Kohl und andere Gemüse gebaut werden; VI. ist ein gedüngtes Grasland aus einer Tiefe, bis zu welcher die Wurzeln nicht dringen; VII. ist Boden von der Oberfläche eines Feldes, welches seit langer Zeit bebaut, aber nicht gedüngt war; VIII. ist von Payen ohne Angabe des Orts untersuchte Schwarzerde.

In 100 Theilen bei 120° C. getrockneter Boden sind enthalten:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Organische Substanz	12,6	8,5	5,9	9,0	18,2	9,5	8,3	6,9
darin Stickstoff	0,99	0,45	0,33	0,48	0,77	0,33	0,30	0,17
Mineralische Bestandtheile . .	87,3	91,4	94,0	90,9	81,0	90,1	91,3	92,9

Die anorganischen Bestandtheile des Bodens, welche beim Glühen zurückbleiben, sind zum Theil in verdünnter Salzsäure löslich, zum Theil lösen sie sich nicht darin; sie enthalten in 100 Thln.:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
In Salzsäure löslich:								
Chlor	—	—	—	—	Spur	0,01	0,01	—
Schwefelsäure	—	—	—	—	0,2	0,1	0,1	—
Phosphorsäure	0,07	—	—	0,12	0,5	0,2	0,2	—
Kalk	0,8	0,5	0,2	0,9	2,3	4,4	0,9	0,9
Magnesia	0,5	0,2	0,2	0,6	0,8	1,4	0,6	1,0
Eisenoxyd und Manganoxyd .	2,8	2,4	3,0	3,1	9,9	11,0 }	9,3 (Eisenoxyd und Manganoxyd, Thonerde)	6,0
Thonerde	1,3	2,4	1,8	3,4	1,1	1,2 }		—
Kali	0,21	0,27	0,34	0,25	2,3	1,3	0,6 }	0,82 (Kali, Natron)
Natron	0,08	0,11	0,12	0,10	0,9	1,0	0,4 }	
In Salzsäure nicht löslich:								
Kieselerde	93,8 (Kieselerde bis Natron)	94,1 (Kieselerde bis Natron)	84,2	92,7 (Kieselerde bis Natron)	70,9	72,1	78,2	76,9
Eisenoxyd			7,6 (Eisenoxyd, Thonerde)		1,5	1,4	1,7	—
Thonerde					4,7	4,0	5,0	6,8
Kalk			1,0		0,2	0,6	0,5	Spur
Magnesia			0,6		0,1	Spur	Spur	0,2
Kali			0,8		3,5	1,5	3,1	—
Natron			0,2		1,4	0,8	1,6	—

Fe.

Schwarzerz werden die Manganblende (s. Manganglanz Bd. V, S. 98) und das dunkle Fahlerz genannt.

---

[1]) Petersb. Acad. Bullet. T. VIII, p. 161; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLIX, S. 129; Pharm. Centralbl. 1850, S. 293.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LI, S. 1; Pharm. Centralbl. 1857, S. 200; Petersb. Acad. Bull. T. IX, p. 65.

Schwarzes Pigment [1]). Hieher gehören eine Reihe bei Thieren vorkommender schwarz gefärbter Stoffe, die vom chemischen Standpunkte aus nur wenig individualisirt sind, und über deren Identität noch vielfache Zweifel herrschen. Vor allem ist hierher das Pigment der Tinte mancher Cephalopoden zu zählen, welches einen natürlichen Uebergang bildet zu den schwarzen oder braunen körnigen Pigmenten des Menschen und der höheren Thiere, dann aber gehören hieher das Augenschwarz, die schwarzen Pigmente in melanotischen Geschwülsten, in den Lungen, Bronchialdrüsen, in dem Malpighi'schen Schleimnetze der Neger, endlich ein zuweilen im Harn aufgefundener schwarzer Farbstoff.

Die Flüssigkeit des Tintenbeutels ist bei *Sepia*, *Octopus* und *Heledone* schwarz, bei *Loligo* braun. Beim Eintrocknen liefert sie eine schwarze Masse von muschligem Bruche, die Prout aus 78 Proc. schwarzem Pigment, 10,40 Proc. kohlensaurem Kalk, 7,00 Proc. kohlensaurer Magnesia, 2,16 Proc. salz- und schwefelsauren Alhalien und 0,84 Proc. Schleim zusammengesetzt fand. Schlämmt man die getrocknete Masse mit Wasser auf, so setzt sich ein schwarzes Pulver langsam ab, ein Theil davon geht aber durchs Filter. Die Tinte selbst wird durch Alkohol und Aether in Folge der Gerinnung des Schleims dick. Das schwarze Pigment isolirten Prout und Bizio, indem sie die schwarze Masse mit Wasser, Salzsäure und zuletzt mit kohlensaures Ammoniak enthaltendem Wasser auskochten. Es wurde von ihnen Melanin genannt. Nach den Angaben dieser Chemiker ist es eine schwarze, geruch- und geschmacklose Materie, unschmelzbar in der Hitze, mit ammoniakalischem Geruch und Hinterlassung einer leichten Kohle verbrennend. Der geringe Aschenrückstand enthält etwas Eisenoxyd. In Wasser, Alkohol und Aether ist das Melanin völlig unlöslich, und bleibt in Wasser sehr lange suspendirt. Säuren und Salmiak machen es daraus schneller sedimentiren. Verdünnte Schwefelsäure löst es in der Kälte, durch Wasser wird es aus dieser Lösung wieder gefällt. Concentrirte Schwefelsäure löst es unter Entwickelung von schwefliger Säure. Concentrirte Salpetersäure zersetzt es theilweise, indem eine rothbraune Flüssigkeit entsteht, die durch Alkali nicht gefällt wird. Salzsäure wirkt sehr schwach ein, Chlor etwas, aber langsam (Kemp). Warme Kalilauge löst es auf, die tiefbraune Lösung wird durch Schwefelsäure und Salzsäure, aber nicht durch Salpetersäure gefällt. Auch Ammoniak bewirkt Lösung, nicht aber kohlensaures Kali. Nach Strahl's Untersuchungen wäre auch der schwarze Farbstoff in den Schnäbeln der Sepien Melanin.

Das Pigment, welches sich als schwarzer, dichter Ueberzug an der

---

[1]) Literatur: Prout, Edinb. philosoph. Journ. T. XIV, p. 376. — Bizio, Schweigg. Journ. Bd. XLV, S. 129. — Strahl, Müller's Archiv 1848, S. 349. — Kemp, Schweigg. Journ. Bd. IX, S. 378. — Berzelius, Lehrb. 3. Aufl. 1840, Bd. IX, S. 522. — Gmelin, Schweigg. Journ. Bd. X, S. 507. — Simon, med. Chem. Bd. I, S. 347. — Gorup-Besanez, Arch. f. phys. Heilk. 1849, S. 732. — Prout, Journ. de pharm. T. IX, p. 17. — Braconnot, Annal. de chim. et de phys. [2.], T. XXIX, p. 252; Schweigg. Journ. Bd. XLVI, S. 340. — Mackenzie, a practical treatise on the diseases of the eye, 1835, p. 663. — Guillot, Arch. général. de med. [4.], T. VII, p. 166. — Virchow, Arch. f. patholog. Anat. Bd. I, S. 399. — Scherer, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XL, S. 63. — C. Schmidt, Vogel's pathol. Anat. S. 161. — Heintz, Arch. f. pathol. Anat. Bd. III, S. 477.

Innenfläche der Choroidea findet: Augenschwarz, Ophtalmomelanin, ist dem Melanin ausserordentlich ähnlich, wo nicht damit identisch. Man erhält es, indem man die Choroidea in Leinwand unter Wasser knetet, so lange dieses sich schwärzt. Man sammelt den schwarzen Absatz auf dem Filter und reinigt ihn durch Auskochen mit Wasser, Alkohol und Aether. Verdünnte Säuren färben sich damit schwach gelb, ohne es zu lösen. Kali löst es nur langsam und unvollkommen, nach Gmelin, Simon und Scherer ist es stickstoffhaltig, während Berzelius das vollkommen Gereinigte für stickstofffrei hält. Lehmann fand in der Asche 0,25 Proc. Eisen. Damit übereinstimmend verhält sich das schwarze Pigment aus melanotischen Massen. Aus einem melanotischen Krebs in der Orbita stellte v. Gorup-Besanez ein Pigment dar, welches in seinen Eigenschaften mit dem Augenschwarz übereinstimmte. In Wasser, verdünnter Salz- und Salpetersäure löste es sich nicht. In concentrirter Salpetersäure war es bei gelindem Erwärmen theilweise löslich unter Entwickelung von Untersalpetersäure und Hinterlassung eines harzartigen Zersetzungsproductes. Kalilauge löste einen Theil beim Erwärmen mit brauner Farbe unter Ammoniakentwickelung, durch Säuren entstand in der Lösung eine schwärzlich graue Fällung. Chlor zerstörte das Pigment nicht gänzlich, sondern verwandelte es in ein mehr oder weniger helles Braun. Wurde dieses so behandelte Pigment mit Kali zusammengebracht, so nahm es wieder eine dunklere Färbung an, während sich ein Theil mit dunkelbrauner Farbe löste. Die Asche eines melanotischen, durch Kali, Alkohol, Aether, Salzsäure und Wasser gereinigten Pigments fand Heintz eisenfrei, und vorzugsweise aus basisch-phosphorsaurem Kalk bestehend.

Die schwarzen Pigmente in dem Malpighi'schen Netz sind chemisch nicht näher untersucht. Der schwarze Farbstoff, den Prout, Marcet und Braconnot im Harn des Menschen bei Krankheiten fanden, und den Prout *melanic acid*, Braconnot aber Melanurin nennt, ist unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Schwefelsäure und Salpetersäure. Wasser schlägt es aus den letzteren Lösungen nieder. Kaustische und kohlensaure Alkalien bewirken Lösung (während Melanin von kohlensauren Alkalien nicht gelöst wird), seine Lösung in Ammoniak hinterlässt beim Verdampfen eine glänzende, rissige, schwarze Masse. Ob die schwarzen Krystalle, welche Mackenzie, Guillot und Virchow in melanotischen Massen gesehen haben, und die von Letzterem als flache rhombische Tafeln mit sehr spitzen Winkeln beschrieben werden, mit Melanin identisch sind, lässt sich vorläufig nicht entscheiden. Das Melanurin Bracannot's kann es kaum sein, da es in Alkalien unlöslich war.

Die schwarzen Pigmente aus der Choroidea, den Lungen und melanotischen Geschwülsten sind von Scherer, C. Schmidt und Heintz der Elementaranalyse unterworfen. Sie fanden:

	Augenschwarz	Pigment aus menschlichen Lungen	Pigment aus melanot. Geschwülsten
Kohlenstoff	57,54	66 bis 73	53,44
Wasserstoff	5,98	4 „ 7	4,02
Stickstoff	13,77	4 „ 8	7,10
Sauerstoff	22,71	17 „ 18	35,44
	(Scherer)	(C. Schmidt)	(Heintz)

Diese Zahlen zeigen ausserordentliche Verschiedenheiten; woher dieselben rühren, ob von einer wirklichen Differenz oder von Beimengungen, lässt sich nicht entscheiden. Jedenfalls aber sind sie geeignet, um den wissenschaftlichen Standpunkt unserer Kenntnisse der schwarzen thierischen Pigmente zu bezeichnen. *G.-B.*

Schwarzfärben. Um die Wirksamkeit der verschiedenen zum Schwarzfärben angewendeten Mittel beurtheilen zu können, hat man sich zuerst zu erinnern, dass durch innige Mischung verschiedener undurchsichtiger gefärbter Substanzen, z. B. eines grünen Pulvers mit einem blauen, sich der Effect schwarzen zurückgeworfenen Lichtes erreichen lässt. So ergiebt sich, dass durch gleichzeitige oder aufeinanderfolgende Niederschlagung verschiedener Pigmente auf einer Faser sich Schwarz erzeugen lässt, ohne dass irgend eine dieser Farbesubstanzen an und für sich schwarz wäre.

Auch in Schwarz giebt es Nuancen; die Unterscheidung in Blauschwarz und Kohlschwarz ist ja z. B. sehr gebräuchlich.

Die Auswahl der Substanzen, die zum Schwarzfärben dienen ist, verglichen mit jenen für Roth, Gelb, Blau u. s. w., ziemlich gering.

Die wichtigste Gruppe von Mitteln zum Schwarzfärben besteht in Hervorbringung von Niederschlägen, ähnlich jenen, welche wir feinvertheilt in unserer gewöhnlichen Schreibdinte haben, und welche erzeugt werden durch Mischung der Lösung von Eisensalzen mit Abkochungen von gerbsäurehaltigen Materialien oder gewissen Farbhölzern; man kann also allgemein sagen, in gefärbten organisch-sauren Eisensalzen. Bekanntlich bringen die Lösungen der Galläpfelgerbsäure in ganz oxydfreien Eisenoxydulsalzen weder Niederschlag noch Färbung hervor, dennoch dienen in der Praxis vielfach gerade Eisenoxydulsalze, da sie theils von Anfang schon nicht oxydfrei sind, andererseits sich allmälig durch Luftberührung oxydiren. Aehnlich wie die Galläpfelgerbsäure verhalten sich auch andere Gerbsäuren. Die Gallussäure dagegen bringt sowohl in Eisenoxyd- wie in Eisenoxydulsalzlösungen entweder nur violettschwarze Färbungen oder Niederschläge hervor. Es ist auch das zu beachten, weil im Verlaufe der Färbeoperation die gerbsäurehaltigen Abkochungen zum Theil in Gallussäure sich umwandeln müssen, und weil namentlich die in der Färberei gebrauchten gerbstoffhaltigen Extracte nicht unbeträchtliche Mengen Gallussäure enthalten. Die Gallussäure hat namentlich in sauren Lösungen die Eigenschaft, Eisenoxydsalze zu reduciren und das gebildete Oxydulsalz aufzulösen, deshalb ist zu rathen, die Säure der Beize vor dem Zusammenbringen mit der Gallussäure haltenden Lösung zu entfernen, und nur Eisenoxydhydrat oder ein sehr basisches Oxydsalz auf der Faser zu fixiren.

Zu den häufigst beim Schwarzfärben dienenden gerbsäurehaltigen Substanzen gehören Galläpfel, Knoppern, Sumach, Rathaniaextract, Catechu. Nächst diesen Substanzen kommen Farbhölzer oder ihre Extracte in Gebrauch, worin die Gerbsäuren entweder sehr zurücktreten oder ganz fehlen, deren Pigmente aber an und für sich schwarze oder an Schwarz grenzende Niederschläge mit Eisensalzen bewirken (Blauholz), oder die gemischt mit anderen Pigmenten solche erzeugen (Gelbholz, Quercitron u. s. w.). Man hat ferner zu unterscheiden, Schwarz, das aus den genannten eisenhaltigen Niederschlägen allein besteht, und solches, zu dessen Her-

vorbringung chemische Verbindungen von anderer Natur einwirkten. Es ist z. B. nicht selten, dass, wenn neben Blauholz und Eisensalzlösung noch Ferrocyankalium in Anwendung kommt sich Berliner Blau bildet, welches sich ebenfalls auf der Faser absetzt. In ähnlichem Sinn wird auch ein Indigogrund unter dem Blauholz- oder Gerbstoff-Eisenschwarz namentlich für Wolle gegeben.

Nur sehr wenige andere Wege zur Erzeugung von Schwarz sind in der Färberpraxis aufgenommen. Es ist beinahe nur das „Chromschwarz" (auch Neuschwarz genannt), aus Blauholzabkochung und chromsaurem Kali hervorgebracht, und ein unechtes Blauschwarz aus Blauholzabkochung mit etwas Kupfervitriol, welche erwähnenswerth wären. Die Vorschläge, mit feinvertheilter Kohle, also lediglich durch Adhäsion, oder durch Erzeugung von Schwefelmetallen Schwarz zu erzeugen, sind nicht in Aufnahme gekommen.

Es erscheint nach dieser Einleitung nicht nothwendig, die vorkommenden Operationon nach chemischen Gründen gruppirt zu behandeln, weil es der Gruppen nur sehr wenige sind, und es wird vollkommen ausreichend sein, wenn wir dieselben in ihren Hauptzügen, nach der Ordnung der einzelnen vegetabilischen oder thierischen Fasern, worauf sie zu erzeugen sind, beschreiben.

Schwarz auf Baumwolle[1]). Das Eisenschwarz wird durch aufeinanderfolgendes Behandeln der Garne oder Stoffe in Eisensalzlösungen (Eisenbädern) und in Farbholz- oder Gerbstoffabkochungen hervorgebracht. Es besteht keine feste Regel, welches der beiden Bäder zuerst und welches zuletzt genommen wird, es ist das eine wie das andere gebräuchlich. Verschiedenheiten des Verfahrens liegen ferner darin, dass in einzelnen Fällen auf die Beize getrocknet, in anderen nass ausgefärbt wird. Wiederholen der beiden Operationen dient häufig, um grössere Farbentiefe hervorzubringen. Als Eisensalze dienen das rohe holzessigsaure Eisenoxydul (Eisenspäne mit rohem Holzessig behandelt) oder essigsaures Eisenoxydul oder Eisenvitriol. Der Eisenbeize setzt man zuweilen ein Fällungsmittel (z. B. Potaschelösung) zu, um das Eisenoxydul und Oxyduloxydhydrat theilweise niederzuschlagen; auch ist es gebräuchlich, nach dem Beizen in der Eisensalzlösung durch eine verdünnte Kreidemilch zu ziehen, um das Eisen im Zustande des Oxydhydrats auf die Faser niederzuschlagen.

Die nachfolgenden Beispiele können als Belege für die angedeuteten Verschiedenheiten in den Operationen gelten.

Blauschwarz. Für ungefähr 50 Pfd. Garne oder Zeuge wird eine Beize bereitet aus 20 Liter Wasser, 20 Liter Lösung von holzessigsaurem Eisenoxydul (auch gewöhnlich essigsaures lässt sich anwenden) von etwa 4^0 B. (1,029 specif. Gew.) und 10 Liter Alaunbeize (sogenannte Rothbeize, d. i. Alaunlösung, aus der etwas weniger als die Hälfte der Schwefelsäure durch Bleizuckerlösung gefällt worden) von 4^0 B. In diese Mischung wird die Baumwolle eingelegt und während einer Viertelstunde gut umgearbeitet. Sind die Garne oder der Stoff hinreichend und gleichmässig mit der Beize durchtränkt, so werden sie gelinde ausgewunden und getrocknet. Nach dem Trocknen spült man sie etwa eine halbe Stunde lang in heissem Wasser und schreitet sodann zum Fär-

---

[1]) Für die Lein- und Hanffasern, die übrigens selten gefärbt werden, gilt das Gleiche wie für die Baumwolle.

ben. Dies geschieht in einer Abkochung von 8 bis 10 Pfd. Blauholz (beim Abkochen ist das geraspelte Holz in einen groben Sack eingenäht), in die, während sie beinahe kochend heiss erhalten wird, die Baumwolle eingeführt wird und worin sie etwa eine halbe Stunde lang herumgezogen werden muss. Nach dem Herausnehmen, Abspülen und Trocknen ist die Farbe fertig. Dies Blauschwarz ist echt.

Beim Färben von Baumwollstoffen wird das Verfahren zuweilen modificirt. Man grundirt die Stoffe mittelst Passiren durch die Pflatsch- oder Grundirmaschine. Es werden gleiche Volume der Eisenbrühe und essigsauren Thonbeize, beide 5⁰B. (1,036 specif. Gew.) stark, mit etwas Gummi verdickt und auf die Stücke aufgetragen. Man trocknet in der Wärme und zieht nach etwa 48 Stunden durch ein Kreidebad, das etwa 60⁰ C. heiss ist, und wäscht darauf gut aus. Nun bringt man die Stücke in den Farbekessel, worin sich ein Blauholzabsud befindet, der je 3 Pfd. Blauholz auf ein Stück Zeug enthält, und steigert die Wärme des Bades allmälig bis zum Kochen, was erst nach zwei Stunden eintreten soll. Die Stücke werden in fliessendem Wasser gewaschen und zuletzt ausgerungen.

Weniger echt ist das folgende Blauschwarz, worin das Eisen fehlt. Für die gleiche Menge Garn oder Baumwollstoff, wie in obiger Vorschrift, werden etwa 50 Pfd. Blauholz in einen Sack eingenäht gekocht, und der Abkochung etwas Wasser zugesetzt. Dieselbe wird heiss, aber nicht kochend erhalten und die Garne drei Stunden lang darin umgearbeitet. Nach dem Herausziehen derselben wird der nämlichen Flüssigkeit $^1/_4$ Pfd. Kupfervitriol zugesetzt; ist derselbe gelöst, so werden die Zeuge oder Garne nochmals eingetragen und eine halbe Stunde lang handwarm darin umgearbeitet.

Kohlschwarz auf Garn wird erzeugt durch Galliren der Waare, d. h. mehrstündiges Einweichen in eine noch heisse Abkochung von gestossenen Galläpfeln, deren Gewicht $^1/_8$ von dem der Baumwolle beträgt, Ausringen und Trocknen, sodann Ausfärben in einem lauen Bad von holzessigsaurem Eisen, worin etwa $^1/_{10}$ vom Baumwollgewicht der gewöhnlichen käuflichen „Eisenbrühe“ enthalten ist. Während des Behandelns in der Eisenlösung ist die Baumwolle mehrere Male herauszunehmen und zu lüften. Die beiden Operationen des Gallirens und Ausfärbens werden noch zweimal in obiger Folge wiederholt, mit dem Unterschied jedoch, dass man nicht zwischen hinein trocknet. Zuletzt wird etwas gelüftet, gespült und getrocknet. Ist das Garn etwas spröde anzufühlen, so zieht man es noch durch eine Oelbeize, d. i. eine Suspension von Olivenöl in Sodalösung, ähnlich wie sie in der Türkischrothfärberei gebräuchlich ist. In etwa 40 Thln. Sodalösung von 1⁰ B. wird 1 Thl. Baumöl eingerührt. Auf 100 Gewichtsthle. Baumwolle reicht $1^1/_2$ Thl. Baumöl völlig aus. Auf diese Beize wird zuerst getrocknet, dann in fliessendem Wasser gespült und wieder getrocknet.

Ein Kohlschwarz, bei welchem die Bildung von Berlinerblau mit erfolgt, ist folgendes. Man beizt in einer starken Lösung von holzessigsaurem Eisenoxydul, ringt leicht aus, trocknet und wäscht nach einigen Tagen gut aus. Das Farbebad besteht aus einer Abkochung von $^1/_8$ Pfd. gestossener Seerosenwurzel (von *Nymphaea alba*), $^1/_8$ Pfd. Sumach und $^1/_2$ Pfd. Blauholz auf jedes Pfund Baumwolle. Das Ausfärben geschieht in Lauwärme. Nachdem man leicht ausge-

waschen, zieht man die Stücke noch durch eine schwach angesäuerte Lösung von gelbem Blutlaugensalz, deren Gehalt an diesem Salz etwa 1 Proc. des Gewichts der Baumwolle entspricht. Durch Auswaschen und Trocknen wird die Behandlung beendigt.

Das Chromschwarz kommt zwar auch für Baumwolle vor, es ist jedoch schwieriger auf dieser Faser darzustellen als auf Wolle, deshalb ist es auch selten reines Chrombeizeschwarz, sondern viel häufiger theilweise mit Eisenbeize erzeugt, wie folgende Vorschrift, die ein recht gutes Ergebniss liefern soll, zeigt. Auf 20 Pfd. Baumwolle werden 2 Pfd. Blauholzextract und 2 Pfd. Knoppernextract in etwa 20 Pfd. Wasser gelöst und die Baumwolle durch diese Lösung hindurchgenommen, sodann schwach ausgerungen und in ein Bad eingeführt, das auf etwa 40 Pfd. Wasser $1^1/_2$ Pfd. chromsaures Kali enthält. Nach diesem Bade folgt eine Eisenbeize aus 1 Pfd. Eisenchlorid (käuflichem, flüssigem) in etwa 50 Pfd. Wasser, und endlich noch ein heisses Farbebad von 1 Pfd. Blauholzextract auf die nöthige Wassermenge.

Schwarz auf Wolle. Während andere Farben auf Wolle sehr häufig in der Flocke erzeugt werden, wird das Schwarz meistens im Gespinnst oder noch häufiger im Gewebe gefärbt. Ein Schwarz das echt sein soll, d. h. nicht ins Rothe oder Braune sticht, wenn es einige Zeit getragen worden, wird in der Regel dadurch erzeugt, dass man einen Untergrund von Indigblau giebt. Bei geringeren Tüchern bleibt dieser gewöhnlich weg. Die Erscheinung, dass schwarze Wollstoffe sehr häufig brüchig, mürbe werden, lässt sich auf zwei Ursachen zurückführen. Die eine ist die, dass sehr häufig Stücke nachträglich schwarz gefärbt werden, die in anderen Farben misslungen sind. Es ist ferner wiederholt die Mittheilung gemacht worden, dass Stoffe, die mit Eisenbeize behandelt worden sind, beim Aushängen an die Luft und schnellem Trocknen in ihrer Stärke leiden, und man hat diese Erscheinung auf den Grund zurückgeführt, dass das auf der Faser haftende Eisenoxydul oder Oxydulsalz sich zu rasch in Oxyd verwandle und die Faser in diese Verbrennung mit hineinziehe. Schwarze Wolltücher verschlucken bekanntlich viel Licht und erwärmen sich stark; es kann diese auf physikalischen Gründen beruhende Eigenschaft begreiflich nur fördernd auf den genannten chemischen Vorgang wirken und die Gefahr des Verbrennens liegt bei Wollstoffen näher als bei anderen, zumal da diese mit verhältnissmässig grossen Mengen von Beize imprägnirt sind[1]).

Folgende Beispiele werden einen Begriff von den verschiedenen Modificationen, die beim Schwarzfärben der Wolle vorkommen können, einen Begriff geben.

Kohlschwarz für Tuche, nach dem in Sedan üblichen Verfahren. Zuerst wird der blaue Grund in der Indigoküpe gegeben; um es

---

[1]) Kuhlmann hat in neuester Zeit (Compt. rend. T. XLIX, p. 257 et 428) darauf aufmerksam gemacht, dass Eisenoxyd in Berührung mit organischen Körpern diesen leicht Sauerstoff abgiebt und sie oxydirt; dass es dabei in Oxydulverbindungen übergeht, die sich aber unter günstigen Umständen an der Luft wieder in Oxydverbindungen verwandeln; Holz, Baumwolle werden durch Eisenoxyd so leicht zerstört; er weist darauf hin, dass das Eisenoxyd möglicherweise bei der Selbstentzündung von mit Oel getränkter Wolle mit thätig sei; er giebt ferner an, dass dieses Oxyd beim Verwesen organischer Stoffe die Zerstörung derselben und die Bildung von Kohlensäure und Salpetersäure wesentlich befördert. D. Red.

von den Alkalien Kalk u. s. w., die, von der Küpe herrührend, an der Wolle haften können und der schwarzen Farbe schaden würden, sorgfältig zu befreien, muss das Tuch in die Walke gegeben werden, ehe man das Schwarz aufsetzt. Dies letztere wird erzeugt durch Einführen des Wolltuchs in einen Kessel, der eine kochendheisse Abkochung von Sumach und Blauholz enthält. Man rechnet auf jede Elle Tuch 1 Pfd. Sumach und $^1/_4$ Pfd. Blauholz. In dieser Brühe wird das Zeugstück drei Stunden lang nahezu bei Kochhitze herumgehaspelt, dann herausgezogen und auf dem Boden ausgebreitet, um völlig zu erkalten. Nun wird in das Bad auf jedes Pfund des angewendeten Sumach etwa 20 Loth Eisenvitriol eingetragen und dasselbe bis zur Blutwärme durch Zugiessen von kaltem Wasser abgekühlt. Ist der Eisenvitriol völlig gelöst, so geht man mit dem Tuch wieder in das Bad und behandelt dasselbe mittelst des Haspels und bei der angegebenen Temperatur während einer Stunde. Hierauf wird das Tuch wieder etwas ausgelegt und gelüftet. Die gleiche Operation wird dann noch zweimal wiederholt, dann wird das Zeugstück gewalkt, bis die ablaufende Brühe nicht mehr schwarz ist.

Kohlschwarz für Garne, wohlfeiler als das vorige, weil ohne Küpenuntergrund, lässt sich auf folgende Weise erhalten. Die Vorschrift ist für 100 Pfd. Garn berechnet. Man macht eine Abkochung von 35 Pfd. Blauholz und 15 Pfd. Quercitron, indem man die beiden geraspelten Farbhölzer in einen Sack eingenäht 2 Stunden lang kochen lässt, worauf man das Bad abkühlt. Gleichzeitig macht man eine Mischung aus 1 Pfd. roher Salzsäure und 1 Pfd. Wasser, in die man $1^1/_2$ Pfd. Eisenvitriol einträgt, und welche man erwärmt und umrührt, bis das Salz aufgelöst ist. Von dieser Eisenbeize setzt man der Farbstoffabkochung etwa $1^1/_2$ Pfd. zu, rührt gut damit um und führt das Garn hinein, um es unter häufigerem Umhängen 1 Stunde lang darin kochen zu lassen. Von dieser Zeit an beginnt man löffelweise eine concentrirte Lösung von Soda allmälig zuzugiessen, und von fünf zu fünf Minuten, etwa 1 Stunde lang damit fortzufahren, und gleichzeitig das Garn fleissig umzuarbeiten, bis sowohl das Garn als die Flotte schwarz erscheinen. Es wird nun herausgenommen und gespült.

Blauschwarz auf Garn erhält man durch ganz das gleiche Verfahren, mit dem Unterschied, dass der Sumach weggelassen und anstatt der angegebenen Menge Blauholz 50 Pfd. genommen werden.

Auch für Tücher lässt sich in ganz ähnlicher Weise ein wohlfeileres Kohlschwarz in ein solches Blauschwarz erhalten.

Ein Stück Tuch, circa 40 Pfd. wiegend, erfordert für ersteres eine Abkochung von 8 Pfd. Blauholz, 2 Pfd. Gelbholz, 4 Pfd. Sumach, welche man 1 Stunde lang kochend erhält, während dessen man das Zeug darin herumspült. Nachdem das Zeug herausgenommen und abgekühlt, trägt man in die gleiche Flotte 5 Pfd. Eisenvitriol, erhitzt, bis dieser gelöst ist, trägt das Zeug wieder ein und lässt es nochmals 1 Stunde lang in der kochenden Lösung. Um Blauschwarz zu erhalten, hat man nur das Gelbholz wegzulassen, im Uebrigen aber das Verfahren beizubehalten.

Neuschwarz oder Chromschwarz findet ziemlich häufige Anwendung auf Wolle.

Die Beize für 100 Pfd. Wolle kann dargestellt werden aus 2 bis 3 Pfd. chromsaurem Kali mit 3 bis 4 Pfd. Weinstein; anstatt des Wein-

stein lässt sich auch doppelt-schwefelsaures Natron gebrauchen. In dieser Lösung wird die Wolle 2 Stunden lang angesotten. Will man Blauschwarz erhalten, so giebt man der Beize noch 2 Pfd. Kupfervitriol zu. Die herausgenommene und abgekühlte Wolle wird sodann gefärbt in einer Flotte, die für Blauschwarz aus 30, für Kohlschwarz aus 50 Pfd. Blauholz oder der entsprechenden Menge Blauholzextract bereitet worden. Man wechselt mit der Beize und mit dem Farbebad mehrere Male ab und steigert nach jedem neuen Einführen der Wolle die Temperatur der letztern zuletzt bis zur Siedhitze.

Das Chromschwarz auf Wolle hat den Vorzug, dass es die Faser nicht rauh macht, was bei Anwendung von Eisensalzen, namentlich aber von Eisenvitriol fast unausweichlich der Fall ist.

Schwarz auf Seide. Es ist daran vor Allem zu erinnern, dass die Seide fast ausnahmslos in Strähnen gefärbt wird, einzelne Arten von Band, ferner Floretseide und getragene Seidenstoffe machen die Ausnahmen. Die Mannigfaltigkeit der Verfahrungsarten, die Willkür und der Principienmangel in der Seidenschwarzfärberei sind noch viel grösser als in der Färberei der bisher betrachteten Fasern. Wahrhaft in der Natur der Sache begründet sind einige Abänderungen von den oben beschriebenen Färbemethoden, und diese sind der Hauptsache nach die folgenden.

Die Eisensalze, die als Beize dienen, ertheilen sämmtlich der Seide eine gewisse Härte und Sprödigkeit, diesem Uebelstande arbeitet man vorzugsweise dadurch entgegen, dass man der Farbholzabkochung, die auf die Eisenbeize angewendet wird, etwas Seife zusetzt; dadurch wird theils die Säure des Eisensalzes abgestumpft und andererseits eine dünne Schicht Fettsäure auf der Seide niedergeschlagen, die ihr einige Milde ertheilt. Es wird zum gleichen Zweck häufig die fertig gefärbte Seide noch durch einen Oelappret, d. h. eine Emulsion von Olivenöl in Sodalösung (s. oben), gezogen.

Eine andere Abweichung ist die: wird beim Wollschwarzfärben ein blauer Untergrund gegeben, so geschieht dies, wie gezeigt worden, in der Regel durch Indigblau (Küpenblau), weil das Berlinerblau die Wolle rauh für den Angriff macht. In der Seidenfärberei dagegen, wo diese Nebenwirkung wegfällt, bedient man sich, wie in der Baumwollfärberei, mehr des Blutlaugensalzes, um mit der Eisenbeize einen blauen Grund zu ertheilen.

Eine dritte Reihe von Modificationen leitet sich von der Aufgabe ab, die schwarzgefärbte Seide mit einer beträchtlichen (oft 100 Proc. betragenden) Gewichtszunahme oder doch ohne Gewichtsabnahme aus der Färberei abzuliefern. Zu diesem Zwecke ist man bestrebt, die eigentlich farbgebenden Substanzen möglichst reichlich adhäriren zu machen, ausserdem aber die Seide durch Lösungen oder Suspensionen klebender, oder fetter oder salzartiger Stoffe hindurchzuziehen, um deren so viel als möglich äusserlich adhäriren zu machen.

Einige Abänderungen, obschon nicht sehr tiefgehende, werden auch von dem Umstande gefordert, ob man rohe, unvollständig entschälte (sogenannte *souple*), oder völlig entschälte Seide zu färben hat. Die Temperatur der seife- oder alkalihaltigen Bäder wird z. B. für Rohseide immer etwas niedriger zu halten sein als für unvollständig oder vollständig entschälte, weil durch die Einwirkung des Alkali und der Wärme eine Art Entschälungsprocess vorgehen und die Seide an Ge-

wicht und Härte verlieren würde. Hinsichtlich der Mittel zum Erzeugen von Blauschwarz oder Kohlschwarz gelten dieselben Regeln, die wir bei der Woll- und Baumwollfärberei in Wirksamkeit trafen, dass nämlich Blauholz oder Galläpfel für ersteres, dagegen neben diesen gelbe Farbhölzer, Quercitron, Catechu u. s. w. für das Kohlschwarz gebraucht werden, weil sie mit Eisensalzen dunkelgrüne oder olivenfarbene Niederschläge geben. Neuschwarz oder Chromschwarz kommt auch auf Seide vor, wir werden es am Schlusse der verschiedenen Eisenschwärze kurz betrachten.

Blauschwarz ohne Schwerung lässt sich erzeugen, ob die Seide roh, halb entschält oder völlig entschält sei, durch Einweichen derselben in eine Auflösung von salpetersaurem Eisenoxyd eine halbe Stunde lang, Herausnehmen und Liegenlassen über Nacht. Sodann Waschen und Färben in einer Flotte von Blauholzabkochung und Seife, die für 1 Gewichtsthl. entschälter Seide mit 0,5 Blauholz und 0,15 Marseillerseife bereitet wurde und eine Temperatur von etwa 62° C. hat, welche aber für Souple 0,6 Blauholz, 0,125 Seife und eine Temperatur von 55° C., für rohe Seide 0,6 Blauholz, 0,10 Seife und 30° C. hat. In diese Bäder giebt man zugleich als weich machende Substanz etwas Baumöl in Sodalösung angerührt.

Hellere, mehr ins Blaue als Schwarz ziehende Nuancen werden erzeugt, ähnlich wie in der Baumwollfärberei, durch Abbrechen oder gänzliches Wegfallenlassen des Eisensalzes, Einführung von Kupfervitriol anstatt dessen, oder Anwendung einer Alaunbeize anstatt der Eisenbeize. Ebensowenig wie bei Baumwolle darf dies Schwarz als solide angesehen werden. Ein Beispiel von der Darstellung von solchem Hellblauschwarz ist: die Seide wird zuerst in Alaun gebeizt, auf 1 Seide 0,2 Alaun. Entschälte Seide legt man über Nacht in das Alaunbad, souple und rohe bringt man zuerst in verdünnte Schwefelsäure (auf 1 Seide 0,0125 Säure) und zieht sie dann nur durch die Alaunlösung mehrere Male hindurch. Nach dem Alaunbad wird gewaschen und in die Blauholzabkochung gebracht, diese enthält 0,25 Blauholz auf 1 Pfd. linde Seide und 0,33 bis 0,5 für Souple oder Rohseide, je nach der gewünschten Nuance.

Auch in dies Bad kommt etwas Seife und zwar für abgekochte Seide 0,125 vom Seidegewicht; weniger für Souple, noch weniger für rohe Seide. Die Temperatur der Bäder wird ungefähr so gehalten wie im vorigen Fall der Darstellung des Blauschwarz mit Eisenbeize.

Kohlschwarz ohne Schwerung. Die Reihefolge der Operationen und das Verfahren unterscheiden sich wenig von denjenigen, die für Blauschwarz angewendet werden.

Man hat für linde Seide eine Beize aus essigsaurem Eisenoxydul von 3° B. und ein Farbebad von 0,33 Blauholz, 0,17 Quercitron, 0,17 Marseillerseife, von einer Temperatur von 75° C.

Für Souple eine Beize von salpetersaurem Eisenoxyd von 4° B. und ein Säurebad von 0,7 Blauholz, 0,25 Quercitron und 0,125 Seife von einer Temperatur von 55° C. und für Rohseide endlich eine Beize von essigsaurem Eisenoxydul und ein Farbebad von 0,25 Quercitron, auf welches zuerst gestellt wird, sodann ein zweites von 0,5 Blauholz und 0,08 Seife von einer Temperatur von 30° C. Alle angegebenen Verhältnisse beziehen sich auf 1 Gewichtstheil von Seide.

Kohlschwarz mit blauem Grund. Beize von salpetersaurem

Eisenoxydul. Liegenlassen über Nacht, Auswaschen etc., bleiben sich gleich wie in den vorigen Fällen; dann folgt, um das Eisenoxyd niederzuschlagen, ein Seife- oder Sodabad, manchmal eine zweite Eisenbeize, sodann ein angesäuertes Bad von Blutlaugensalz zur Erzeugung von Berlinerblau, endlich das Farbebad aus Blauholz, Gelbholz und Seife, welches oft in zwei Bäder getrennt wird, indem man das Gelbholzbad zuerst giebt, und darauf folgend das Blauholz- und Seifebad. Die Einzelheiten des Verfahrens müssen hier, wo es sich nicht um ein vollständiges Compendium der Schwarzfärberei handeln kann, übergangen werden, da die erste Hälfte des Verfahrens annähernd gleich ist dem nachfolgend beschriebenen Hervorbringen von Berlinerblau auf geschwerte Seide, während die zweite Hälfte, das Ausfärben in Blauholz und Gelbholz und Seife, ganz ähnlich ist den oben dargestellten Operationen für Erzeugung von Kohlschwarz auf linde, souple und rohe Seide.

Es kommt aber auch eine andere Aufeinanderfolge der Manipulationen vor, z. B. bei dem sogenannten Lyoner Schwarz wird mit dem Blutlaugensalzbad begonnen, „es wird damit grundirt", dann folgt eine Eisenbeize, dann ein Catechubad und zuletzt Blauholz und Seife. Diese Farbe wird gewöhnlich noch arivirt mit Essigsäure.

Schwerschwarz (*gros noir*), ein Schwarz, dem man zu dem Gewichte der Seide oft 25 bis 50 Proc. und im Maximum ein eben so grosses, also 100 Proc. an Farbe hinzufügt. Auch hier kommt der blaue Grund vor, es giebt aber auch Verfahrensarten, bei welchen er weggelassen wird.

Als ein Beispiel des ersteren Verfahrens diene Folgendes, das für abgekochte Seide gebräuchlich ist. Beizen in Lösung von salpetersaurem Eisenoxyd von 4° B. 1/4 Stunde lang, dann Abringen, 12 Stunden liegen lassen, dann Umziehen in einem Seifenbad von 0,12 bis 0,16 Seifegehalt vom Seidengewicht = 1. Nun Einhängen in ein Bad von 0,1 Blutlaugensalz und 0,25 roher käuflicher Salzsäure in der nöthigen Wassermenge. Nach dem Waschen Einstellen in einen Galläpfelabsud von 0,5 bis 0,75 Galläpfel und Umherbewegen in dem fast kochendheissen Bad während einer Stunde und darauf Belassen in dem heissen Bad während 36 Stunden. Hierauf Eintragen in eine Eisensalzlösung, die gewöhnlich theils aus essigsaurem Eisenoxydul und theils aus salpetersaurem Oxyd besteht und ein specifisches Gewicht von 6° B. hat, und welcher ferner auf je 1 Seide, 0,1 arabischen Gummis zugesetzt ist. In dieser Lösung wird die Seide mehrere Male umgezogen und nach dem Herausnehmen längere Zeit, 6 bis 12 Stunden, in der Luft hängen gelassen. Zum Schlusse wird noch ein sogenannter Appret gegeben aus Baumöl und Soda oder Seifenwasser. Das Verfahren für Souple oder Rohseide ist ziemlich ähnlich, nur wird nach der Eisenbeize nicht ein Seifebad, sondern ein kaltes Sodabad gegeben.

Unter dem Namen Mailänderschwarz kommt ein Schwerschwarz vor, das keinen Untergrund von Berlinerblau hat. Die Reihefolge der Operationen für abgekochte Seide ist: 1. ein Alaunbad, 2. ein starkes Galläpfelbad (bis 1,5 Galläpfel auf 1 Seide), eine Eisensalzlösung, die gewöhnlich aus schwefelsaurem und essigsaurem Eisenoxydul besteht und Zusätze von Gummi und Syrup enthält. Für halbentschälte und rohe Seide ist die Sache die gleiche, mit dem Unterschied, dass das Alauniren am Anfange der Operationen wegfällt. Die Apprete für

letztere Seidenarten enthalten allerlei Substanzen, wie Leinsamen, Oel, Tischlerleim, Seife u. s. w.

Folgende Vorschrift zu Chromschwarz auf Seide mag nur die Thatsache vergewissern, dass diese Art Färbung auch hier vorkommt. Das Färbebad enthält 3 Proc. vom Seidegewicht Blauholzextract (am besten sogenanntes Sandfort) und hat eine Temperatur von 35° bis 40° C. Nachdem die Seide 12 bis 15 Minuten darin umgespült worden, bringt man sie in eine nur wenig gewärmte Lösung von rothem chromsauren Kali (2 Proc. vom Seidegewicht an dem genannten Salz). Dies Schwarz soll aber so schön als solid sein, und sich besonders zum Auffärben getragener Seidestoffe eignen. *By.*

Schwarzgiltigerz, syn. Tetraedrit, Stephanit.

Schwarzkobalterz s. Erdkobalt.

Schwarzkreide (s. Schieferschwarz, S. 301). Künstlich stellt man solche Massen dar durch Mengen von Kreide oder Thon und Gummiwasser oder Leim mit Kohle, oder mit Blauholzabkochung und Kupfer- und Eisensalz, und Formen der Masse; Behrens [1]) will die Cylinder allein durch starkes Pressen von leichter Pflanzenkohle darstellen. Die natürliche wie die künstliche Farbe dient zum Schreiben und Zeichnen.

Schwarzkohle, Steinkohle, harzige Steinkohle, *Houille*, *Coal*, *bituminous Coal*, im Gegensatz zur Braunkohle, wird als mineralogische Species die auch ausschliesslich Steinkohle genannte mineralische Kohle genannt, welche in geologischer Beziehung älter ist als die Braunkohle, durch zahlreiche Varietäten ausgezeichnet, zuweilen gewissen Braunkohlen im Aussehen ähnlich, und dann durch das Verhalten gegen Kalilauge erkenntlich, indem sie als Pulver in Kalilauge unlöslich, derselben keine oder nur gelbliche oder schwachbräunliche Färbung ertheilt, während Braunkohlen derselben eine dunkelbraune Färbung ertheilen. Die Farbe der Schwarzkohle ist durchgehends schwarz, eisenschwarz, sammtschwarz, graulichschwarz, pechschwarz, ausserdem sind oft bunte Anlauffarben zu bemerken (Pfauenkohle); der Strich ist graulich- bis bräunlichschwarz, der Glanz an Stärke sehr verschieden, im Mittel zwischen Glas- und Wachsglanz, zum Theil mehr wachsartig, zum Theil auf Absonderungsflächen metallartig; faserige Varietäten, die man auch zum Anthracit rechnet (Faserkohle, mineralische Holzkohle), haben seidenartigen Glanz; undurchsichtig; wenig spröde bis milde, Härte = 2,0 bis 2,5; specif. Gewicht = 1,2 bis 1,5. Die Schwarzkohlen sind durchaus unkrystallinisch, und lassen unter dem Mikroskope ihre vegetabilische Textur erkennen, welche mit dem blossen Auge sehr selten erkenntlich ist. Sie bilden, als derbe Massen vorkommend, mehr oder weniger ausgedehnte lagerartige Massen, Kohlenflötze, oder finden sich in dünnen Lagen Trümmern, Nestern und eingesprengt. Bei manchen Varietäten ist schiefrige Absonderung von verschiedener Dicke bis zum Blätterigen sichtbar (Glanzkohle, Schieferkohle, Blätterkohle, Grobkohle), die zum Theil durch Querabsonderungen durchsetzt wird, wodurch sie sich in parallelepipedische Stücke theilen lassen. Bei den mehr oder weniger deutlich schiefrig abgesonderten Varietäten lassen sich auch durch

---

[1]) Polyt. Centralb. 1858, S. 1243.

Glanz, Farbe und Zusammenhalt verschiedene Lagen erkennen, die auch in ihrem Verhalten beim Erhitzen abweichen, auch finden sich, wie bei der Russkohle mehr oder weniger lockere Massen, die in das Erdige übergehen und abfärben. Zuweilen ist die schiefrige Absonderung nicht deutlich, wie bei der Kännelkohle. Der Bruch ist im Allgemeinen muschelig bis eben oder uneben. Der vorherrschende Bestandtheil ist Kohlenstoff, die Mengen desselben sehr schwankend, 70 bis über 90 Procent, wozu noch als wesentliche Bestandtheile Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff kommen, deren Mengen gleichfalls sehr wechseln, wie die zahlreichen Analysen (s. bei Steinkohle) zeigen, so dass überhaupt durch die Zusammensetzung die Schwarzkohlen weder gegen den Anthracit noch gegen die Braunkohle scharf abgegrenzt erscheinen, da dieselbe in keiner Weise bestimmt anzugeben ist. Der Kohlenstoff der Schwarzkohlen ist mit verschiedenen kohlenstoffhaltigen, meist bituminösen Verbindungen innig durchdrungen, und beigemengte mineralische, meist erdige Substanzen verändern die Kohlen bezüglich ihres Gehaltes und ihres Verhaltens beim Brennen. Sie verbrennen nämlich durchgehends leicht mit mehr oder weniger starker Flamme, starkem Rauche und einem eigenthümlichen aromatischen Geruche, dabei zuweilen erweichend oder theilweise schmelzend, und hinterlassen einen schlackigen bis erdigen Rückstand (Asche), dessen Menge sehr ungleich ist und bis 30 Procent beträgt. Sie bilden je nach ihrer Beschaffenheit ein mehr oder minder vortreffliches Brennmaterial und werden auch zur Darstellung des Leuchtgases benutzt. Auf die Art der Benutzung und beim Verbrennen ersichtliches Verhalten beziehen sich gewisse Unterschiede, wie die der Back-, Sinter- und Sandkohlen, Schmiede- und Brandkohlen, der fetten, mageren, trockenen, backenden, flammenden Kohlen u. s. w., welche nicht immer aus der mineralogischen Beschaffenheit erkenntlich sind. Die Schwarzkohlen, welche im Allgemeinen älter als die Braunkohlen und jünger als der Anthracit sind, finden sich vorzüglich in dem sogenannten Steinkohlengebirge, mit Sandstein und Schieferthon die Steinkohlenformation bildend, bisweilen auch in älteren und jüngeren Formationen untergeordnet. *K.*

Schwarzkümmelsamen (von *Nigella sativa*), von aromatischem eigenthümlichen Geruch und scharf aromatischem Geschmack, enthält, nach Reinsch[1]), 3,6 fettes stearinhaltendes Oel, 0,8 ätherisches Oel, 1,2 eines nach ihm eigenthümlichen, nicht näher untersuchten Bitterstoffes, den er Nigellin nennt; ausserdem Gummi, Harze, Schleim u. s. w., und eine Säure, welche Eisensalze gelbweiss fällt. Die Asche besteht zur Hälfte ungefähr aus Kieselsäure, zur anderen Hälfte aus kohlensaurem und phosphorsaurem Kalk mit etwas Eisen; sie enthält nur Spuren Kalisalze.

Schwarzkupfer, unreines Kupfer (s. d. Art. Bd. IV, S. 195).

Schwarzkupfererz s. Tetraedrit.

Schwarzmanganerz s. Braunstein, schwarzer.

Schwarzsilberglanz s. Stephanit.

Schwarzspiessglanzerz, syn. Bournonit.

---

[1]) Jahrb. f. prakt. Pharm. 1841, S. 385.

Schwarztitanerz s. Titanerz.

Schwarztorf s. unter Torf.

Schwarzuranerz s. Uranit.

Schwarzzinkerz, syn. Franklinit.

Schwedisch Grün s. Scheelsches Grün.

Schwefel[1]), *Sulphur*, *Soufre*. Einfacher nichtmetallischer Stoff. Das Aequivalentgewicht des Schwefels bestimmte Berzelius, indem er eine gewogene Menge Blei in reiner Salpetersäure auflöste, die Auflösung mit Schwefelsäure zur Trockne verdampfte und das gebildete schwefelsaure Bleioxyd nach dem Glühen wog; das Mittel aus mehreren Bestimmungen betrug 16,064 oder 200,8. Durch Zersetzung des Chlorsilbers mittelst Schwefelwasserstoffgas erhielt er die Zahl 16,06 oder 200,75. Erdmann und Marchand bestimmten das Aequivalent des Schwefels aus der Zusammensetzung des Zinnobers durch Erhitzen desselben mit metallischem Kupfer in einem Apparate, welcher das Auffangen des entweichenden Quecksilbers gestattete, und gelangten sehr nahe zu der Zahl 16 oder 200, welche gegenwärtig allgemein angenommen ist, und durch H. Struve bestätigt ward, der bei der Bestimmung des Aequivalentgewichts des Schwefels durch Reduction des schwefelsauren Silberoxyds mittelst Wasserstoffgas zu demselben Resultate gelangte. Chemisches Zeichen ist = S.

Der Schwefel ist seit den ältesten Zeiten bekannt, denn schon Homer erwähnt desselben als eines Räucherungsmittels. Zu diesem Zwecke wurde er namentlich bei religiösen Ceremonien von den Alten vielfach angewendet; seine medicinische Wirksamkeit war ebenfalls sehr früh bekannt. Die ältesten Ansichten über den Schwefel waren äusserst unbestimmt, indem man alles Brennbare schlechthin als Schwefliges

[1]) Literatur: H. Davy, Phil. trans. 1809, T. I, p. 59; Schweigg. Journ. Bd. I, S. 473 u. 484; Gilb. Annal. Bd. XXXV, S. 278; Bd. XXXVI, S. 184. — Further, Schweigg. Journ. Bd. VII, S. 508; Gilb. Annal. Bd. XXXVI, S. 184. — Gay-Lussac u. Thénard, Recherches, T. I, p. 187; Annal. de chim. et de phys. T. LXXIII, p. 229. — Dumas, Annal. de chim. et de phys. [2], T. XXXVI, p. 83. — Ueber das Aequivalentgewicht des Schwefels: Berzelius, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVI, S. 206. — Erdmann u. Marchand, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LII, S. 218. — Struve, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXX, S. 203. — Turner Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XIII, S. 23. — Ueber Schmelzpunkt, specifisches Gewicht, specifische Wärme und verschiedene Modificationen des Schwefels: Frankenheim, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XVI, S. 1; Bd. LIV, S. 430. — Marchand u. Scheerer, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXIV, S. 133. — Mitscherlich, Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVIII, S. 239; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XII, S. 160. — Person, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIV, S. 179. — Osann, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XII, S. 189. — Brame, Annal. de chim. et de phys. [3], T. XXXVII, p. 217; Pharm. Centralbl. 1851, S. 900. — Payen, Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVI, S. 199. — Sainte-Claire Deville, Compt. rend. T. XXXIV, p. 534; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVI, S. 359; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1852, S. 335. — Brodie, Phil. Magaz. [4], T. VII, p. 439; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXII, S. 336; Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. XCII, S. 236; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1854, S. 305. — Magnus, Pogg. Annal. Bd. XCII, S. 308; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCII, S. 238; Pharm. Centralbl. 1854, S. 557; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1854, S. 303. — Mitscherlich, Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVII, S. 369; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CI, S. 58; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1856, S. 288. — Magnus, Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. XCIX, S. 145; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CI, S. 60; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1856, S. 289. — Berthelot, Compt. rend. T. XLIV, p. 563.

bezeichnete und sämmtliche Metalle aus Schwefel und Quecksilber in verschiedener Mischung und verschiedenen Graden der Reinheit bestehen liess. Nach der phlogistischen Ansicht glaubte man, dass Schwefelsäure als solche in dem Schwefel enthalten sei, weil es Boyle gelungen war, durch Reduction der Schwefelsäure mit Terpentinöl Schwefel darzustellen, und hielt demnach den Schwefel für eine Verbindung von Schwefelsäure und Phlogiston. Gay-Lussac und Thénard endlich stellten die Constitution des Schwefels als eines Elementes fest, nachdem schon Lavoisier diese Ansicht begründet hatte, welche jedoch von einigen Chemikern bekämpft worden war.

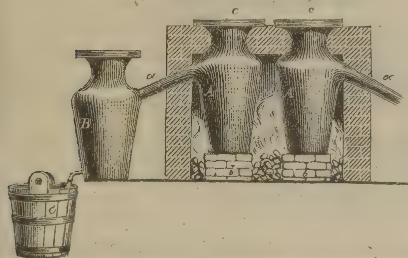
Der Schwefel findet sich in grosser Menge in der Natur theils frei als gediegener Schwefel, theils in Verbindung mit anderen Elementen, so namentlich mit Metallen, als Schwefelmetalle, welche die mineralogischen Namen: Glanze, Kiese und Blenden führen; ferner als Schwefelsäure, theils im freien Zustande in einigen vulkanischen Gewässern Südamerikas, theils verbunden mit Basen in den schwefelsauren Salzen, z. B. dem schwefelsauren Kalk, welcher als Gyps und Anhydrit in verschiedenen geologischen Formationen Ablagerungen von bedeutender Mächtigkeit bildet, dem Schwerspath u. s. w.; mehrere schwefelsaure Salze finden sich überall im Fluss- und Brunnenwasser, sowie im Ackerboden. Der Schwefel kommt ausserdem vor in Verbindung mit Wasserstoff, in den Schwefelquellen, und geht in geringer Menge auch in organische Verbindungen des Thier- und Pflanzenreiches ein. So ist er namentlich ein Bestandtheil aller eiweissartigen Stoffe, der sogenannten Proteïnkörper, des Eiweisses, Klebers, der Muskelsubstanz, der Haare, der Galle vieler Thiere, ferner des Senföls, Knoblauchöls, des Oels der Zwiebeln und des Stinkasants. Nimmt man die trockene organische Substanz eines erwachsenen Mannes zu 11 Kilogr. an, so beträgt der Schwefelgehalt darin etwa 1 Proc. oder 110 Grm.

Der gediegene Schwefel tritt in sehr verschiedenen Formationen auf, im Urgebirge wie auch im Uebergangsgebirge, vorzüglich im Flötzgebirge, im Kalkstein, Gyps und Mergel, Körner, Knollen und Nester bildend, oder er krystallisirt in Rhombenoctaëdern, wie z. B. in Italien bei Urbino, Reggio, in Sicilien bei Girgenti, dem Fundorte der ausgezeichnetsten Krystalle, in Polen, im Königreiche Hannover bei Lüneburg u. s. w. Der erdige Schwefel, mit mehr oder weniger fremden Substanzen gemengt, bildet namentlich in Italien, Polen und Mähren sehr bedeutende Lager. In beträchtlicher Menge findet sich der Schwefel in den Solfataren, in der Nähe noch thätiger wie erloschener Vulkane, und wird von ersteren noch fortwährend theils als freier Schwefel, theils als Schwefelwasserstoff und schweflige Säure ausgestossen. Die vorzüglichsten Fundgruben des Schwefels finden sich auf der Insel Sicilien, und man kann annehmen, dass $^{9}/_{10}$ des im Handel vorkommenden Schwefels von jener Insel geliefert werden.

Die fabrikmässige Gewinnung des Schwefels beschränkt sich fast nur auf die Reinigung des in der Natur vorkommenden gediegenen Schwefels von den beigemengten erdigen Substanzen oder der Gangart. In manchen Gegenden, wie in Böhmen, Schlesien, Fahlun, wo der Schwefelkies in beträchtlicher Menge vorkommt, benutzt man auch wohl dieses Mineral zur Gewinnung des Schwefels, jedoch ist die Menge des hieraus in Vergleich zu dem aus gediegenem Schwefel gewonnenen nur sehr unbedeutend. Der gediegene Schwefel wird theils me-

chanisch, theils durch Ausschmelzen oder durch eine rohe Destillation an Ort und Stelle, wo man ihn gewinnt, von der begleitenden Bergart und dem Gesteine getrennt. Diese Gewinnungsweise ist besonders in Sicilien sehr ausgedehnt und erleidet je nach der Reinheit des Rohmaterials verschiedene Modificationen. Enthält der gegrabene Schwefel nicht zu viel fremde Beimengungen, so schmilzt man denselben einfach in einem gusseisernen Kessel, wobei jedoch die Temperatur nicht bis auf 150° C. steigen darf, damit der Schwefel dünnflüssig bleibt und sich nicht entzündet. Sobald sich die Unreinigkeiten zu Boden gesetzt haben, schöpft man den flüssigen Schwefel mit einem gusseisernen Löffel aus und giesst ihn in einen nassen Kübel von Holz oder in ein Gefäss von Eisenblech. Nach dem Erkalten fällt der Schwefelkuchen beim Umkehren des Gefässes leicht heraus und kommt so in den Handel. — Das gewöhnlichste Verfahren besteht indessen darin, dass man das schwefelhaltige Gestein an Ort und Stelle einer rohen Destillation unterwirft. Zu dem Ende bringt man dasselbe in irdene Töpfe *A*, Fig. 46, von etwa 20 Liter Capacität, welche in zwei Reihen neben einander in einem Galeerenofen aufgestellt sind. Sie haben oben eine Oeffnung, welche während der Operation durch aufgekittete Deckel *c* verschlossen ist, und dazu dient, um dieselben zu füllen und die Rückstände herauszuziehen.

Fig. 46.



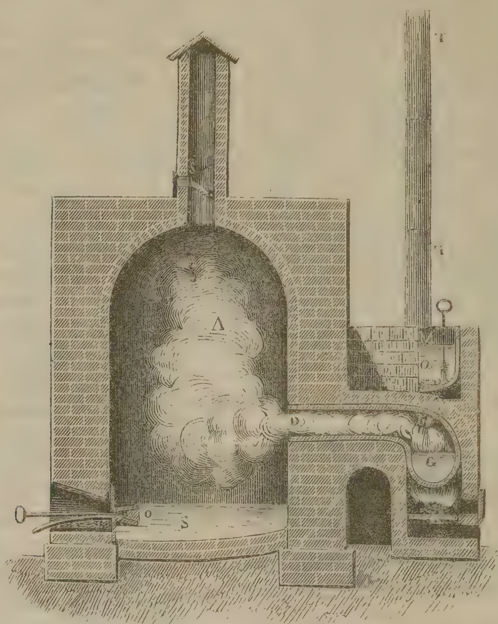
Die Schwefeldämpfe treten durch die geneigte Röhre *a* in die irdene Vorlage *B*, verdichten sich darin zu flüssigem Schwefel, welcher dann in das darunter befindliche, mit Wasser gefüllte Gefäss abfliesst, oder von Zeit zu Zeit abgezapft wird.

Das so gewonnene Product kommt unter dem Namen Rohschwefel in den Handel und enthält noch zwischen 3 und 10 Proc. erdige Substanzen. Er besteht aus krystallinischen Massen von schmutzig gelber Farbe, und muss zur weiteren Reinigung für die verschiedenen technischen Verwendungen umgeschmolzen und nach dem Absetzen abgegossen oder einer zweiten sorgfältigeren Destillation unterworfen werden. Dieses geschieht an den Orten, wo er verbraucht wird, und man erhält dabei den Schwefel in Stangen, als Stangenschwefel, oder als feines pulverförmiges Sublimat, als Schwefelblumen.

In Frankreich wird diese Destillation des Rohschwefels in folgender Weise ausgeführt. Eine geräumige gemauerte Kammer *A* (s. f. S. Fig. 47), welche als Vorlage dient, steht durch den Canal *D* mit einem als Retorte dienenden gusseisernen Kessel *G* oder einem eisernen Cylinder in Verbindung, welcher sich über der Feuerung befindet, deren Herd durch *K* und deren Schornstein durch *T* bezeichnet ist. Früher versah man den Kessel noch mit einer eisernen Thür, um den Rohschwefel einzufüllen und die Rückstände herauszuziehen. Das Wegnehmen dieser Thür war eine höchst lästige und gefährliche Operation und gab häufig zu Explosionen Veranlassung, indem sich der stark erhitzte Schwefeldampf mit atmosphärischer Luft gemengt hatte. Diesem Uebel-

stande wird jetzt dadurch begegnet, dass man ausserhalb des Ofens noch einen zweiten Kessel *M* anbringt und diesen durch die heisse

Fig. 47.



Luft des Herdes, bevor sie durch den Schornstein *T* austritt, erhitzt. In diesem Kessel kommt der Rohschwefel zum Schmelzen und fliesst dann durch eine mit einem Zapfen zu verschliessende Röhre *b* in den unteren Kessel *G*, worin die Temperatur so hoch ist, dass er sich in Dampf verwandelt. Dieser gelangt durch den Canal *D* in die Kammer *A*, wo er sich durch rasche und starke Abkühlung zu einem feinen, zarten Pulver, den Schwefelblumen, verdichtet, welche aus kleinen mikroskopischen Kryställchen bestehen, und sich von dem geschmolzenen Schwefel durch den Grad ihrer Vertheilung unterscheiden, bewirkt durch die mehr oder minder rasche Abkühlung. Da nun aber der Schwefeldampf bei seiner Verdichtung Wärme abgiebt, so übersteigt die Temperatur der Kammer nach einiger Zeit (abhängig von der Grösse der Kammer) 111° C., so dass einestheils die darin befindlichen Schwefelblumen schmelzen, und anderntheils die eintretenden Schwefeldämpfe sich nur zu tropfbar-flüssigem Schwefel verdichten. Bei noch länger fortgesetzter Arbeit wird endlich die Temperatur so hoch gesteigert, dass auch die Condensation des Schwefeldampfes zu flüssigem Schwefel nicht mehr vollständig von Statten gehen kann; alsdann muss die Destillation unterbrochen und der auf dem Boden der Kammer angesammelte flüssige Schwefel *S* durch die Oeffnung *o* abgelassen werden. Man giesst denselben in etwas angefeuchtete konische Formen aus Tannenholz, Fig. 48, deren Oeffnung durch einen Stempel *n* verschlossen ist, und erhält so den Stangenschwefel des Handels. Beim Erkalten in diesen Formen krystallisirt der Schwefel zuerst an den Wänden, darauf allmälig bis zur Achse, und zieht sich dabei zusammen, wie man an der

mit verworrenen Nadeln erfüllten Höhlung erkennt, welche die Schwefelstangen immer an dem Ende zeigen, das den oberen Theil der Form ausfüllte. Es liegt demnach ganz in der Willkür des Fabrikanten, den Schwefel in Form von Stangenschwefel oder als Schwefelblumen zu erhalten; im ersten Falle muss die Kammer klein sein und die Destillation kann ununterbrochen fortgesetzt werden, während im zweiten Falle eine Kammer von möglichst grosser Dimension angewendet und die Arbeit nach einigen Destillationen unterbrochen werden muss, um die Kammer abkühlen zu lassen. Die Schwefelblumen werden durch eine besondere Thür aus der Kammer herausgenommen. Da man mit demselben Apparate in 24 Stunden bei einem verhältnissmässig grösseren Aufwande an Brennmaterial nur $^1/_6$ soviel Schwefelblumen produciren kann, als Stangenschwefel, so stehen erstere immer höher im Preise.

Fig. 48.



In einigen Gegenden, wo Schwefelkies und Kupferkies in grosser Menge vorkommen, dienen auch wohl diese Erze als Material zur Gewinnung des Schwefels, da sie in höherer Temperatur einen Theil ihres Schwefels abgeben, unter Zurücklassung niederer Schwefelungsstufen. Am Harze führt man diese Operation auf sogenannten Rösthaufen aus: Man bedeckt eine quadratische Fläche mit einer Lage Holz, schichtet auf diese das grob gepochte Erz in dickeren Lagen in Form einer abgestumpften Pyramide, deren Seitenflächen mit einer Erd- oder Rasenschicht belegt sind, um die Zugluft abzuhalten, und zündet die untere Holzlage an. Die Erze brennen alsdann von selbst weiter; die in den unteren Schichten durch Verbrennung des Kieses entwickelte Hitze treibt aus den darüber liegenden Lagen den Schwefel aus, dessen Dämpfe sich auf der oberen Fläche der Rösthaufen verdichten und als flüssiger Schwefel in besonders dazu angebrachte Vertiefungen fliesst, aus welchen er von Zeit zu Zeit ausgeschöpft wird. — Eine andere Gewinnungsmethode besteht darin, dass man den Schwefelkies in thönernen oder gusseisernen konischen Röhren, den sogenannten Schwefelröhren, erhitzt, welche schwach geneigt über einem Feuerraum so neben einander liegen, dass beide Oeffnungen aus dem Mauerwerk hervorragen. Die höher liegende und weitere Oeffnung, durch welche man das Erz einträgt, und nach dem Abtreiben den Rückstand, die sogenannten Schwefelbrände oder Abbrände, herauszieht, ist während des Treibens durch eine Scheibe luftdicht verschlossen; aus der vorderen engeren Oeffnung entweichen die Schwefeldämpfe oder „saigert" der flüssige Schwefel in die gusseisernen Vorsetzkästchen, welche Wasser enthalten. Die Schwefelbrände werden auf Eisenvitriol verarbeitet. — Endlich lässt sich das Rösten des Schwefelkieses noch in Röstöfen ausführen, welche mit langen Canälen oder besonderen Kammern in Verbindung stehen, in denen sich der Schwefel absetzt. Dieser ist jedoch stets sehr unrein und muss durch Destillation gereinigt werden.

Der reine Schwefel wird in zwei Hauptformen in den Handel gebracht, entweder in kleinen, schwach konischen Cylindern von ein bis anderthalb Zoll Dicke, als Stangenschwefel (*Sulphur citrinum*), oder in Gestalt eines mehlartigen, zarten Pulvers, als Schwefelblumen (*Flores sulphuris*). Bei gewöhnlicher Temperatur besitzt derselbe eine hellgelbe, zuweilen ins Grünliche spielende, die sogenannte schwefel-

gelbe Farbe, welche beim Erhitzen mehr ins Orangegelbe übergeht, und bei Temperaturerniedrigung immer blasser wird; bei — 50° C. erscheint der Schwefel fast farblos (Schönbein). Er ist äusserst spröde und zerbrechlich; hält man eine Stange desselben in der warmen Hand, so vernimmt man ein sehr deutliches Knistern, welches bisweilen sogar von einem Zerspringen der Stange begleitet ist und von der durch die sehr geringe Wärmeleitungsfähigkeit veranlassten ungleichen Ausdehnung herrührt. Der Schwefel ist ein schlechter Leiter der Elektricität, wird aber selbst durch Reiben so stark elektrisch, dass man ihn sogar als Elektricitätserreger für Elektrisirmaschinen angewendet hat, und dass er sich nur sehr schwierig pulvern lässt, weil er sich sehr fest an die Reibschale und das Pistill anhängt. Nur wenn er gerieben wird, verbreitet er einen schwachen, eigenthümlichen Geruch; er ist fast geschmacklos. In Wasser löst er sich nicht auf, in Alkohol, Aether, Terpentinöl ist derselbe selbst in der Wärme nur wenig löslich; vorzügliche Lösungsmittel aber sind Schwefelkohlenstoff und Chlorschwefel, aus welchen Flüssigkeiten man ihn in schönen Rhombenoctaëdern krystallisirt erhält.

Der Schwefel kann alle drei Aggregatzustände annehmen. Bei gewöhnlicher Temperatur ist er fest; bei 111°,5 bis 112° C. (Marchand und Scheerer) schmilzt er zu einer klaren, hell gelben Flüssigkeit; der Schmelzpunkt des Schwefels wird jedoch sehr verschieden angegeben, je nach den verschiedenen allotropischen Modificationen, an welchen man denselben beobachtet hat: 104°,5 C. (Berzelius), 107° C. (Dumas); 108° bis 109° C. (Dalton), 112°,2 C. (Frankenheim); Brodie giebt den Schmelzpunkt des rhombischen aus Schwefelkohlenstoff oder Benzol krystallisirten Schwefels zu 114°,5 C., den des prismatischen zu 120° C. an, während die unlösliche Modification bei einer über 120° C. liegenden, nicht näher bestimmten Temperatur schmilzt. Der bei 111° bis 112° C. geschmolzene Schwefel bildet ein klares, dünnflüssiges Liquidum, welches bei 140° bis 150° C. anfängt zähflüssiger zu werden und sich dunkler zu färben; bei 220° C. etwa ist er am dickflüssigsten und zwar in so hohem Grade, dass man das Gefäss, worin sich der Schwefel befindet, umkehren kann, ohne dass etwas davon ausfliesst; gleichzeitig geht die Farbe in röthlich über; gegen 240° C. beginnt der Schwefel wieder dünnflüssiger zu werden und sich rothbraun zu färben, und bis gegen 340° C. nimmt dann die Beweglichkeit der Flüssigkeit zu, ohne dass jedoch auch die hellere Farbe wieder zurückkehrt (Deville). Bei 420° C. fängt der Schwefel an zu sieden und verwandelt sich alsdann in braunrothen Dampf. Bei dieser Temperatur kann der Schwefel destillirt werden. Nach Dumas liegt der Siedepunkt bei 440° C. Das specif. Gewicht des Schwefeldampfes ist 6,51 bis 6,617 (Dumas), 6,90 (Mitscherlich) (s. S. 430).

Wenn man, nach Deville, Schwefel in einem hessischen Tiegel bis auf 140° C. erhitzt und dann in Wasser von 0° giesst, so erhält man spröde Kügelchen von der gewöhnlichen Farbe des Schwefels; erst wenn die Temperatur bis auf 150° C. gestiegen war, beobachtet man beim Eingiessen in solches Wasser die Bildung von Fäden, welche jedoch unmittelbar nach ihrer Entstehung spröde sind. Erhitzt man den Schwefel auf 200° bis 250° C. und giesst ihn alsdann in einem dünnen Strahle in kaltes Wasser, so erhält man den sogenannten amorphen oder vielleicht besser zähen Schwefel, eine braune, schwammige, weiche und elastische Masse, welche diesen Zustand oft Tage lang

behält, dann aber allmälig erhärtet und nach einigen Tagen die gewöhnliche Härte des Schwefels wieder annimmt, während die Farbe dunkler bleibt. Dieser zähe Schwefel erhärtet jedoch fast augenblicklich, wenn man ihn, anstatt bei gewöhnlicher Temperatur stehen zu lassen, bis 100° C. erhitzt. In diesem Falle findet die Umwandlung ganz plötzlich statt, unter Entwickelung von soviel Wärme, dass die Temperatur von selbst bis auf 111° bis 112° C. steigt.

Mitscherlich und Magnus haben interessante Beobachtungen über die Farbenveränderungen des Schwefels in höherer Temperatur mitgetheilt. Nach Mitscherlich geht der Schwefel, wenn man ihn mit etwas Fett bis zum Dickflüssigwerden erhitzt, mit demselben eine Verbindung von höchst intensivem Färbungsvermögen ein, welche sich in flüssigem Schwefel auflöst und ihn roth färbt. Erhitzt man 1 Thl. Fett (Talg, Butter, Baumöl u. s. w.) mit 500 Thln. Schwefel bis zum Siedepunkte des letzteren, und giesst die Masse in kaltes Wasser aus, so zeigt der Schwefel in dickeren Schichten eine schwarze Farbe. Wenn man Schwefel mit $^1/_{3000}$ Talg zum Sieden erhitzt, so sind die beim Erstarren sich bildenden Krystalle durch die beigemengte rothe Verbindung rubinroth gefärbt; die noch geschmolzene Masse zeigt ein röthliches Aussehen, und giebt, noch heiss ausgegossen, eine tief rubinrothe, zähe Masse. Diese färbende Verbindung ist in Schwefelkohlenstoff etwas löslich und zersetzt sich beim Siedepunkte des Schwefels noch nicht, ist aber nicht destillirbar. Ein so gefärbter Schwefel hinterlässt daher bei der Destillation einen geringen kohligen Rückstand. Um die wahre Farbe des festen und flüssigen Schwefels zu beobachten, ist es nöthig, die äusseren Schichten von Schwefelstangen, ohne diese selbst mit der Hand zu berühren, abzuschlagen, und das Innere derselben in ein vorher ausgeglühtes Gefäss einzutragen. Man kann alsdann den Schwefel beliebig oft zum Sieden erhitzen und rasch abkühlen, ohne seine Farbe zu ändern. Der auf diese Weise dargestellte zähe Schwefel ist im reflectirten Lichte citrongelb, im durchfallenden Lichte grünlichgelb (Mitscherlich).

Nach Magnus besitzen nicht nur Fette diese färbende Eigenschaft, sondern noch mehrere andere Substanzen, wie z. B. Stearinsäure, Wachs, Wallrath, Paraffin, Erdwachs; etwas weniger stark Colophonium, Mastix, Gutta-Percha, Kautschuk; noch weniger, aber immer noch intensiv färbend wirken Bernstein, Zucker, Stärkmehl, Baumwolle u. a. Die drei letzteren färben den Schwefel nur, wenn er bis 300° C. erhitzt gut damit gemengt wird. Die Farbe ist mehr braun als roth; aber die Lösung in Schwefelkohlenstoff zeigt stets die rein rothe Farbe. Schwefel, welcher durch Berührung mit den Fingern etwas fettig wurde, färbt sich beim Erhitzen über 300° C. roth; aber auch nicht mit den Fingern in Berührung gekommener Schwefel nimmt, vielleicht durch Einwirkung des Staubes der Luft, nach wiederholtem Erhitzen auf 300° C. und raschem Abkühlen eine röthliche Färbung an (Magnus).

Wenn man grössere Mengen geschmolzenen Schwefels sich allmälig abkühlen lässt, so liegt der Erstarrungspunkt nur wenige Grade tiefer als der Schmelzpunkt; kleinere Quantitäten bleiben oft noch bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Im Allgemeinen liegt der Erstarrungspunkt, nach Dumas, zwischen 108° und 109° C. Während der Erstarrung sinkt bisweilen die Temperatur unter 100° C., erhebt sich dann aber plötzlich wieder bis zum Schmelzpunkte. Frankenheim hat beobachtet,

dass grössere Massen von Schwefel nach dem Schmelzen sich regelmässig bis zu 108° und selbst 105° C. abkühlten, ohne fest zu werden; dann aber fängt er unter den gewöhnlichen Erscheinungen an zu erstarren, das Thermometer steigt plötzlich auf 112° C. und bleibt hier stationär. Beobachtet man mit einem Thermometer die fortschreitende Erkaltung des Schwefels von höheren Temperaturgraden, besonders von 260° C. an, so findet man manche Unregelmässigkeiten; anfangs bleibt das Thermometer constant oder schwankt nur zwischen wenigen Temperaturgraden auf und ab, und erst nach einigen Minuten tritt ein regelmässigeres Sinken des Quecksilbers ein, welches jedoch in höherer Temperatur beträchtlich langsamer ist, als bei niederen Temperaturen. Je länger man indessen den Schwefel einer höheren Temperatur aussetzt und je vollkommener derselbe fliesst, desto regelmässiger kühlt er sich ab (Frankenheim). Eine andere auffallende Erscheinung lässt sich, nach Frankenheim, beobachten, wenn man Schwefel allmälig erhitzt; in der Nähe von 250° bis 260° C. bleibt das Thermometer, trotzdem, dass beständig von aussen Wärme zugeführt wird, lange Zeit constant und steigt nachher um so rascher. Bei dieser Temperatur bindet also der sich erwärmende, und entbindet der erkaltende Schwefel eine bedeutende Wärmemenge. Da nun diese Wärme nicht die Folge einer Veränderung des Aggregatzustandes ist, indem der Schwefel sowohl oberhalb als unterhalb dieser Temperatur flüssig bleibt, so muss man dieselbe, nach Frankenheim, dem Uebergang aus einer Modification in eine andere (des β Schwefel in α Schwefel oder umgekehrt) zuschreiben.

Deville hat genauere und ausführlichere Versuche mit einem Secundenzähler über die Geschwindigkeit der Erkaltung des Schwefels in der Luft angestellt, indem er 1 Kilogrm. Schwefel längere Zeit in einem Oelbade über 300° C. erhitzte und die Temperatur an einem in der Mitte der Masse befindlichen Thermometer beobachtete. Die folgende Tabelle giebt aus dem Mittel dreier Versuche die Zahl von Secunden, welche verflossen, während die Masse sich um 5° C. abkühlte, bei der umgebenden Temperatur von 10° C.

Temperaturen.	Secundenzahl, welche einer Temperaturerniedrigung von 5°C. entspricht:	Temperaturen.	Secundenzahl, welche einer Temperaturerniedrigung von 5° C. entspricht:
Von 290 auf 280° . .	39 Sec.	Von 170 auf 165° . .	50 Sec.
„ 280 „ 270 . .	40 „	„ 165 „ 160 . .	47 „
„ 270 „ 260 . .	45 „	„ 160 „ 155 . .	78 „
„ 260 „ 250 . .	52 „	„ 155 „ 150 . .	104 „
„ 250 „ 240 . .	54 „	„ 150 „ 145 . .	125 „
„ 240 „ 230 . .	56 „	„ 145 „ 140 . .	77 „
„ 230 „ 220 . .	57 „	„ 140 „ 135 . .	70 „
„ 220 „ 210 . .	58 „	„ 135 „ 130 . .	75 „
„ 210 „ 200 . .	65 „	„ 130 „ 125 . .	80 „
„ 200 „ 190 . .	72 „	„ 125 „ 120 . .	84 „
„ 190 „ 180 . .	76 „	„ 120 „ 115 . .	91 „
„ 180 „ 175 . .	79 „	„ 115 „ 110 . .	111 „
„ 175 „ 170 . .	68 „		

Die specifische Wärme des gewöhnlichen Schwefels fand Regnault = 0,20259; der Condensationscoëfficient bei der Umwandlung des

βSchwefels in αSchwefel beträgt 1,35 (Marchand und Scheerer). Das specifische Gewicht des natürlichen reinen Schwefels fanden Marchand und Scheerer = 2,05 bis 2,06; 2,0332 (Brisson); 2,05 (Karsten); 2,072 (Mohs); 2,086 (Dumas und Roget); das specifische Gewicht des aus Auflösungen krystallisirten Schwefels = 2,045 (Marchand und Scheerer), des durch Schmelzen krystallisirten βSchwefels = 1,962 (Marchand und Scheerer), des amorphen oder zähen Schwefels = 1,957 (Marchand u. Scheerer) = 1,91 (Deville).

Der α- und βSchwefel löst sich in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Steinkohlentheer, Aether, absolutem Alkohol, Terpentinöl u. s. w. Payen hat folgende Löslichkeitstabelle mitgetheilt:

	Bei dem Siedepunkte.	Bei 16°C.
100 Th. rectificirtes Steinkohlentheeröl lösen	26,98 Th.	1,51 Th. Schwefel
— „ Benzol	17,04 „	1,79 „ „
— „ Mischung von 1 Thl. Benzol und 1 Thl. Terpentinöl	16,41 „	2,19 „ „
— „ Terpentinöl	16,16 „	? „ „
— „ Mischung von 1 Thl. Benzol und 4 Thln. Terpentinöl	14,26 „	2,59 „ „
— „ Steinöl von Valtravers	10,56 „	2,77 „ „
— „ wasserfreier Alkohol	0,42 „	0,12 „ „

100 Thle. Schwefelkohlenstoff lösen in der Hitze 73,46, bei etwa 16°C. 38,70 Thle. Schwefel.

Der Schwefel besitzt die Fähigkeit, in zwei ganz verschiedenen Krystallformen aufzutreten; er ist dimorph. Aus den Lösungen in Schwefelkohlenstoff, Chlorschwefel und Terpentinöl krystallisirt derselbe gewöhnlich in hellgelben, durchscheinenden, wachsglänzenden Octaëdern des rhombischen (ein- und einaxigen) Systems mit glasigem und muschligem Bruche. Ganz dieselbe Form besitzen die durch Sublimation erhaltenen Krystalle, sowie die des natürlich vorkommenden gediegenen Schwefels, welcher gleichfalls ein Sublimationsproduct ist. Nach Selmi und Missaghi scheiden sich bei dem Stehen einer Lösung von Wasserstoffschwefel in Schwefelkohlenstoff, so dass das sich entwickelnde Schwefelwasserstoffgas langsam entweichen kann, ungewöhnlich grosse Krystalle von Schwefel ab. Wesentlich verschieden hiervon ist die Form des auf dem Wege der Schmelzung krystallisirten Schwefels; lässt man nämlich geschmolzenen Schwefel langsam erkalten, so bilden sich durchscheinende, schiefe rhombische Prismen (des klinorhombischen oder zwei- und eingliedrigen Systems) von gelber Farbe. Um auf diese Weise grössere isolirte Krystalle zu erhalten, schmilzt man eine grössere Menge Schwefel in einem hessischen Tiegel, und lässt ihn soweit erkalten, bis er anfängt zu erstarren, durchbohrt nun die feste Kruste, welche sich auf der Oberfläche gebildet hat, und giesst den noch flüssigen Antheil langsam aus. Sobald die Masse erkaltet ist, macht man die ganze obere Kruste los (was am besten durch Abschmelzen mit einer heissen Eisenstange gelingt, während man den Tiegel umgekehrt hält), und findet die Höhlung desselben mit schönen, langen und glänzenden Prismen ausgekleidet. Lässt man aber den geschmolzenen Schwefel erkalten, ohne den flüssigen Antheil nach der Bildung einer festen Decke auszugiessen, so wachsen die Krystalle durch einander, und man erhält nur eine strahlig krystallinische Masse. —

Diese erwähnten zwei verschiedenen Krystallformen gehören zwei verschiedenen allotropischen Zuständen des Schwefels an, deren man nach den neuesten Beobachtungen im Ganzen vier annehmen kann (s. S. 427).

Der Schwefel ist ein brennbarer Körper; an der Luft erhitzt, entzündet er sich und verbrennt mit bläulicher Flamme zu schwefliger Säure, unter Verbreitung des dieser Sauerstoffverbindung eigenthümlichen erstickenden Geruchs, welchen man im gewöhnlichen Leben als den Geruch nach brennendem Schwefel bezeichnet. Seine Verwandtschaft zum Sauerstoff in höherer Temperatur ist sehr energisch, und er verzehrt denselben in verschlossenen Räumen bei seiner Verbrennung viel vollständiger, als dies bei brennenden kohlenstoffhaltigen Körpern der Fall ist. Aus diesem Grunde, sowie auch deshalb, weil die entstehende schweflige Säure die Verbrennung anderer Körper hemmt, kann man den Schwefel bisweilen mit Vortheil als feuerlöschendes Mittel anwenden. Eine höhere Oxydationsstufe als schweflige Säure wird beim Verbrennen des Schwefels in atmosphärischer Luft und selbst in reinem Sauerstoffgase nicht gebildet. Mit Phosphor, Chlor, Brom, Jod und Kohlenstoff verbindet sich der Schwefel ebenfalls direct, nicht aber mit Wasserstoff und Stickstoff. Dagegen verbindet er sich sehr leicht mit den meisten Metallen, mit einigen, wie Kupfer, Silber, Eisen, sogar unter lebhafter Feuererscheinung, indem diese Metalle vollständig im Schwefeldampfe zu Schwefelmetallen verbrennen. — Beim Kochen von gepulvertem Schwefel mit Lösungen der alkalischen Basen, z. B. Kalilauge, Natronlauge oder Kalkmilch, löst sich derselbe zu einer braunen Flüssigkeit auf, welche neben Schwefelmetall noch ein unterschwefligsaures Salz enthält; letzteres entsteht dadurch, dass der Sauerstoff des betreffenden Alkalis im Momente seiner Deplacirung durch Schwefel nicht frei wird, sondern einen weiteren Antheil des Schwefels zu unterschwefliger Säure oxydirt, welche sich mit einem Aequivalente der vorhandenen Base vereinigt, z. B. $3\ KO + 12\ S = 2\ KS_5 + KO . S_2O_2$.

Der Schwefel erleidet eine sehr mannigfache Anwendung; als Rohschwefel dient er zur Darstellung von Schwefelblumen und Stangenschwefel, zur Fabrikation von schwefliger Säure und vorzüglich von Schwefelsäure. Wegen seiner Leichtentzündlichkeit findet der reine Schwefel Anwendung zur Bereitung des Schiesspulvers, der Zündhölzer, der *Schwefelfäden* u. s. w. Zur Darstellung der letzteren taucht man grobe Leinwand in geschmolzenen Schwefel, und überzieht dieselbe damit; diese Schwefelfäden dienen dann zum Einschwefeln der Fässer, um durch die schweflige Säure, welche antiseptisch wirkt, manche für sich leicht faulende Flüssigkeiten, wie Wein u. dergl., haltbarer zu machen, sowie auch flüssiges Blut, gekochte Hülsenfrüchte u. s. w. längere Zeit vor Fäulniss zu schützen. Der Schwefel dient ferner zum Bleichen von Wolle, Stroh, Seide u. s. w. (s. *schweflige Säure*); in der Heilkunde wird derselbe in Form von Schwefelblumen äusserlich und innerlich häufig angewendet, besonders gegen Hautausschläge, Gicht u. s. w.; für solche Zwecke bedarf er jedoch einer sorgfältigen Reinigung. Wegen seiner Schmelzbarkeit und Dünnflüssigkeit lässt sich der Schwefel im amorphen oder weichen Zustande sehr vortheilhaft zu Abdrücken von Münzen, Medaillen und zum Modelliren verwenden. Mit Eisen und Wasser bei Luftzutritt zusammengebracht, erhärtet der Schwefel, indem sich basisch-schwefelsaures Eisenoxyd bildet, worauf die Anwendung des sogenannten Eisenkittes beruht

(s. d. Art.). Eine sehr wichtige Anwendung erleidet der Schwefel noch zum Vulkanisiren von Cautschuk (s. d. Art.).

Bei dieser mannigfaltigen Anwendung ist der Verbrauch des Schwefels sehr bedeutend, besonders da so grosse Quantitäten zur Fabrikation von Schwefelsäure verwendet werden. In Frankreich wurden 1820 gegen 7 Millionen Kilogramm Schwefel verbraucht, 1830 stieg der Bedarf auf 13 Millionen, bis 1838 auf 19 Millionen, und beträgt seit 1842 über 26 Millionen Kilogramm. Von 1842 bis 1846 belief sich die Einfuhr von Rohschwefel in die Zollvereinsstaaten durchschnittlich auf 75000 Centner oder $3^3/_4$ Millionen Kilogramm.

Der reine Schwefel muss eine hellgelbe Farbe haben und darf beim Verbrennen keinen Rückstand hinterlassen. Durch eine Beimengung von Selen, welches bisweilen mit dem gediegenen Schwefel vorkommt, erhält er eine mehr orangegelbe Farbe, und ist derselbe durch Schwefelarsen verunreinigt, was besonders bei dem aus arsenhaltigen Kiesen gewonnenen Schwefel leicht der Fall sein kann, so ist er tiefer gelb gefärbt. Die Beimengung von Arsen wird leicht erkannt, indem man den Schwefel mit verdünntem Ammoniak digerirt, welches das Schwefelarsen auflöst und den reinen Schwefel zurücklässt. Die Schwefelblumen enthalten stets Spuren von schwefliger Säure und Schwefelsäure, welche durch Waschen mit warmem Wasser und nachheriges Trocknen entfernt werden. So gereinigt führen sie den Namen: *Flores sulphuris loti*, und dürfen feuchtes Lackmuspapier nicht röthen.

Der Schwefel zeigt als elektronegativer Bestandtheil von Verbindungen sehr grosse Uebereinstimmung mit dem Sauerstoff, denn in der Regel correspondiren die Schwefelverbindungen eines Körpers den Sauerstoffverbindungen desselben vollkommen in Bezug auf die Aequivalentenverhältnisse; mit den Metallen der Alkalien und alkalischen Erden vereinigt sich jedoch der Schwefel in mehreren Verhältnissen als der Sauerstoff. Man theilt die Schwefelverbindungen die Sulfide ein in Sulfobasen oder elektropositive, und Sulfosäuren oder elektronegative Verbindungen; erstere heissen auch wohl im engeren Sinne Sulfide, letztere Sulfurete. Durch Vereinigung einer Sulfobase mit einer Sulfosäure resultirt ein Sulfosalz. Da ausser dem Schwefel auch noch Selen, Tellur und vor Allem der Sauerstoff dasselbe Verhalten zeigen, so hat Berzelius diese vier Elemente in eine Gruppe zusammengefasst, welche er die Gruppe der Amphigene nannte (*Corpora amphigenia*, von ἄμφω, beide, und γέννάω, ich bringe hervor), weil sie sowohl Säuren als Basen hervorbringen.

Allotropische Modificationen des Schwefels. Der Schwefel tritt, wie oben schon erwähnt, in verschiedenen Zuständen auf, welche sich durch Krystallform, specif. Gewicht, Löslichkeitsverhältnisse von einander unterscheiden, und welche sämmtlich aus dem gewöhnlichen Schwefel (αModification) durch Anwendung verschiedener Temperaturen erhalten werden können. Gestützt auf die Untersuchungen von Frankenheim, Marchand und Scheerer und Mitscherlich nahm man bisher folgende drei Hauptmodificationen an: 1) αSchwefel, in Rhombenoctaëdern krystallisirend; 2) βSchwefel, welcher auf dem Wege der Schmelzung in schiefen rhombischen Prismen krystallisirend erhalten wird; 3) γSchwefel oder amorphen oder zähen Schwefel, welchen man durch rasches Abkühlen des bis zum Sieden erhitzten Schwefels erhält. Ausserdem hatte Frankenheim noch schwarze

Körner von Schwefel beobachtet, welche sich beim Schmelzen des Schwefels in höherer Temperatur ausschieden und in dem rothen γSchwefel grün erschienen. Es erscheint jedoch nach den neueren Untersuchungen von Deville, Magnus, Mitscherlich und Berthelot der sogenannte γSchwefel nicht sowohl als eine selbstständige Modification, sondern vielmehr als ein Gemenge verschiedener Modificationen. Magnus unterscheidet hiernach folgende allotropische Zustände des Schwefels: 1) octaëdrischen (rhombischen) oder αSchwefel; 2) prismatischen (monoklinometrischen) oder βSchwefel, beide in Schwefelkohlenstoff löslich; 3) in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Schwefel; 4) krümlichen Schwefel, welcher bei seiner Entstehung in Schwefelkohlenstoff löslich, einmal ausgeschieden aber darin unlöslich ist.

Octaëdrischer oder αSchwefel, prismatischer oder βSchwefel und sogenannter γSchwefel.

Erhitzt man, nach Frankenheim, eine geringe Menge Schwefelblumen auf einer Glasplatte, so erhält man einen geschmolzenen, farblosen Tropfen von αSchwefel, welcher sich bis zu seiner Krystallisation in Folge einer sogenannten Ueberschmelzung, Tage lang, selbst Wochen lang unverändert erhält. Aus solchen Tropfen besteht auch der bei der Sublimation und Destillation des Schwefels anfangs sich bildende gelbe Staub. Diese Tropfen erstarren zu krystallinischen, hellgelben, perlschnurartig aneinander gereihten Kügelchen. Aus solchen Kügelchen von αSchwefel bestehen die Schwefelblumen. Bei allmälig erhöhter Temperatur gehen diese wasserhellen Tropfen durch Gelb und Grün in Braunroth über, so dass der Tropfen zuletzt bei einer dem Siedepunkte des Schwefels sich nähernden Temperatur fast schwarz und undurchsichtig erscheint. Die bräunlich gelbe Farbe gehört dem geschmolzenen βSchwefel an, während die dunkelrothe Farbe den sogenannten γSchwefel charakterisirt (Frankenheim). Dass der letztere nicht etwa durch eine allmälige und stetige Veränderung des βSchwefels entstanden ist, sondern dass beide in der That wesentlich von einander verschiedene Modificationen sind, erkannte Frankenheim durch das Mikroskop. Wenn nämlich der Tropfen breit genug ist, um ihn an einer Stelle stärker erhitzen zu können als an der andern, so zeigt sich eine scharfe Grenze zwischen dem gelben und rothen Schwefel, und diese Verschiedenheit der Farbe erhält sich noch kürzere oder längere Zeit nach dem Erkalten. Bei sehr langsamer Abkühlung wird der Schwefel überschmolzen; nach einiger Zeit bemerkt man unter dem Mikroskope die Bildung eines festen Kerns, welcher sich anfangs in deutlichen Krystallen, später scheinbar amorph über die ganze gleichartige Flüssigkeit hin fortsetzt, bis diese vollständig erstarrt ist, ohne sich aber auf die benachbarte Modification zu erstrecken, welche im Gegentheile flüssig bleibt. Aus dem bereits erwähnten eigenthümlichen Verhalten des Schwefels, dass beim Erhitzen grösserer Mengen desselben die Temperatur beständig steigt bis auf 250° bis 260° C., hier aber längere Zeit stehen bleibt und erst später wieder regelmässig bis zu 420° C. steigt, geht hervor, dass die Umwandlung des βSchwefels in die andere Modification bei ungefähr 250° C. erfolgt, und dass bei diesem Uebergange eine beträchtliche Menge Wärme gebunden wird. Jenseits der Temperatur von 250° bis 260° C. hat man also den geschmolzenen sogenannten γSchwefel, und 420° C. ist der Siedepunkt desselben (Frankenheim).

Sobald der letztere einmal gebildet ist, ändert er seinen Zustand in niedriger Temperatur nicht sogleich, sondern geht erst allmälig in die β- und αModification zurück. Dieser Uebergang erfolgt um so rascher, an je mehr Stellen sogenannter γSchwefel mit βSchwefel in Berührung ist, d. h. je stärker der Schwefel umgerührt wird, und je länger derselbe zwar unterhalb 250° bis 260° C., aber immer noch in einer hohen Temperatur verweilt. Erhält man geschmolzenen Schwefel längere Zeit bei einer Temperatur von 300° C., so dass er vollständig in die γModification verwandelt ist, so lässt er sich bis zu seinem Erstarrungspunkte abkühlen, ohne wieder in βSchwefel überzugehen. βSchwefel und γSchwefel sind für sich, letzterer sogar noch unterhalb 260° C. vollkommen flüssig, und die klebrige Consistenz ist, nach Frankenheim, nur das Resultat der Mischung beider Modificationen. Kühlt man geschmolzenen γSchwefel sehr rasch ab, so wird nur ein kleiner Theil desselben in die β- und αModification übergeführt und er enthält alsdann auch in gewöhnlicher Temperatur nur sehr geringe Mengen derselben, hinreichend jedoch, um die Bildung deutlicher Krystalle zu verhindern. Der γSchwefel oder sogenannte amorphe Schwefel ist im reinen Zustande, nach der Ansicht von Frankenheim, ebenfalls krystallinisch, und der scheinbare Amorphismus nur die Folge beigemengten α- und βSchwefels.

Den Schmelzpunkt des octaëdrisch (aus Schwefelkohlenstoff, Weingeist oder Benzol) krystallisirten Schwefels bestimmte Brodie zu 114°,5 C., indessen geht derselbe schon bei 100° bis 114°,5 C. in die prismatische Modification über, so dass leicht ein höherer Schmelzpunkt gefunden werden kann. Diese Umwandlung erfolgt namentlich rasch bei Anwendung von fein gepulvertem Schwefel, langsamer bei grossen Krystallen. Wenn man Schwefel bei 114°,5 C. schmilzt und die Temperatur nicht über 115° C. steigen lässt, so bleibt derselbe nach dem Erstarren stets durchsichtig; im andern Falle aber wird er stets mehr oder weniger undurchsichtig (Brodie). Erhitzt man den Schwefel längere Zeit auf 100° bis 114°,5 C., so geht er in die prismatische Modification über, dessen Schmelzpunkt bei 120° C. liegt. Steigt die Temperatur hierbei nicht viel über 120° C., so ist der Erstarrungspunkt von dem Schmelzpunkte nicht merklich verschieden; wurde der Schwefel dagegen stärker erhitzt, so erstarrt derselbe erst bei einer niedrigeren Temperatur, die sogar bis zu 111° C. sinken kann (Brodie).

Die bei dem Uebergange des prismatischen Schwefels in die rhombische Modification frei werdende Wärme beträgt, nach Mitscherlich, so viel, als erforderlich ist, um dieselbe Menge Schwefel um 12°,1 C. zu erwärmen, folglich, da die Wärmecapacität des Schwefels 0,1880 beträgt, 2,27 Wärmeeinheiten.

Diese verschiedenen Modificationen sind auch durch ein verschiedenes specifisches Gewicht charakterisirt; der rhombische Schwefel besitzt das höchste, der sogenannte γSchwefel das niedrigste specifische Gewicht. Nach Marchand und Scheerer beträgt das des ersteren 2,066 bis 2,045, das des prismatischen Schwefels (frisch gegossenen Stangenschwefels) 1,962, das des sogenannten amorphen γSchwefels 1,957; oder nach Deville αSchwefel = 2,07; βSchwefel = 1,96; γSchwefel 1,91. — Die specifische Wärme von αSchwefel = 0,20259 (Regnault), die von βSchwefel = 0,20684 (Marchand und Scheerer).

Ebenso ist es auch nicht unwahrscheinlich, dass die specifischen Ge-

wichte des Dampfes der verschiedenen Modificationen des Schwefels von einander verschieden sind, und zwar scheinen dieselben in dem einfachen Verhältnisse wie 1 : 2 : 3 zu stehen, so dass die Dampfdichte von γSchwefel dreimal so hoch ist, als die von αSchwefel. Möglicherweise besitzt der Dampf von βSchwefel ein doppelt so hohes specifisches Gewicht als der von αSchwefel. Wenn man nämlich den Schwefel einer allmälig gesteigerten Temperatur aussetzt, so beginnt derselbe schon theilweise zu verdampfen, noch ehe er vollständig geschmolzen ist, unter Verbreitung eines eigenthümlichen Geruches. Bei nicht sehr hoher Temperatur setzen sich auf der Glasplatte oder in der Wölbung der Retorte dunkelbraune mikroskopische Körner ab, deren Anzahl mit der gesteigerten Temperatur zunimmt und besonders gross wird, wenn man den Schwefel bis zum Abbrennen erhitzt. Ferner beobachtete Frankenheim aus dem längst und vollständig geschmolzenen Schwefel die Entwickelung einer Menge grosser Blasen eines farblosen Dampfes, welche indessen wieder vollständig von dem flüssigen Schwefel absorbirt und condensirt wurden. Dieser bei niedriger Temperatur sich bildende farblose Dampf ist wahrscheinlich der Dampf von αSchwefel, während der bei 420° C. sich entwickelnde braunrothe Dampf der γModification angehört. Das specifische Gewicht des Dampfes der letzteren ist 6,510 bis 6,617 (Dumas), 6,90 (Mitscherlich). Die Dampfdichte von αSchwefel lässt sich durch Rechnung finden, wenn man annimmt, dass in den meisten Verbindungen und auch namentlich in dem Schwefelwasserstoff der Schwefel als αSchwefel vorkommt; seine Dichtigkeit berechnet sich aus dem Schwefelwasserstoff und der schwefligen Säure, wie aus dem Aequivalentgewichte des Schwefels zu 2,21126. Diese Zahl ist fast genau ein Drittel der durch Dumas und Mitscherlich gefundenen Zahl für das Dampfgewicht von γSchwefel. Dumas und Mitscherlich hatten die Dampfdichte des Schwefels nicht weit über dem Siedepunkt des letzteren bestimmt; Deville und Troost[1]) haben nun das specif. Gewicht des Schwefeldampfes bei 860° und bei 1040° C. bestimmt, und fanden es bei beiden Temperaturen gleich, nämlich = 2,2; Bineau[2]) hatte das specif. Gewicht des Dampfes bei 700° zu 2,7 im Mittel, bei 800° bis 1100° C. = 2,2 gefunden. Danach ist die Dichtigkeit des Schwefeldampfes nahezu 32 mal so gross als die des Wasserstoffs $\left(\frac{2,20}{0,069} = 31,9\right)$, das ist das Verhältniss der Atomgewichte beider.

Otto weist darauf hin, dass man hiernach die Ursache der Allotropie vielleicht in dem Verhältnisse zu suchen habe, welches man an zusammengesetzten Körpern Polymerie nennt. Ferner würde auch, unter der Voraussetzung, dass in jeder der drei genannten Modificationen 1 Vol. Dampf gleich 1 Aeq. ist, der γSchwefel ein dreimal so hohes Atomgewicht als αSchwefel haben (Otto). Otto hält es für möglich, dass in den Supersulfureten des Kaliums u. s. w., sowie in denjenigen Säuren des Schwefels, welche 2, 3 und 4 Aeq. Schwefel enthalten, der Schwefel nicht als αSchwefel, sondern in einer andern Modification existire.

Weder βSchwefel noch γSchwefel lassen sich längere Zeit hin-

---

[1]) Compt. rend. T. XLIX, p. 239; Chem. Centralbl. 1859, S. 853.
[2]) Compt. rend. T. XLIX, p. 804.

durch unverändert aufbewahren, sondern gehen allmälig in αSchwefel über. So verlieren die durchsichtigen, gelben Krystalle des geschmolzenen βSchwefels ihre Durchsichtigkeit in der Ruhe selbst oft schon nach wenigen Stunden und nehmen dabei eine hellere Farbe an. Weit rascher tritt diese Veränderung ein bei Erschütterung oder durch einfaches Ritzen. Dabei setzen sich die Theilchen dieser Krystalle in Krystalle von αSchwefel um, indem der Krystall innerlich zerklüftet, eine Menge sehr feiner Sprünge bekommt und sich zahllose Krystallindividuen der αModification bilden, welche innerhalb der Krystallform des βSchwefels zusammenliegen. Jene undurchsichtig gewordenen Prismen sind also Afterkrystalle, da eine Veränderung in den ursprünglichen Winkelverhältnissen nicht bemerkbar ist (Marchand und Scheerer). Nach Brodie beruht jedoch das Undurchsichtigwerden der prismatischen Krystalle auf dem Erhärten des in den Krystallen mechanisch zwischengelagerten zähen Schwefels, denn er fand bei der Behandlung solcher undurchsichtig gewordenen Krystalle mit Schwefelkohlenstoff immer etwas unlöslichen Schwefel in denselben. — Ebenso erhärtet die weiche γModification zu einem Aggregat von Krystallen der αModification. — Um den αSchwefel in βSchwefel zu verwandeln, ist es nicht einmal nöthig, denselben zu schmelzen, sondern es genügt schon, ihn längere Zeit in einer dem Schmelzpunkte nahen Temperatur zu erhalten; die Verminderung des specifischen Gewichtes zeigt diese Veränderung an. In der Kälte stellt sich nach und nach das frühere specifische Gewicht wieder ein (Marchand und Scheerer).

Nach Beobachtungen von Deville krystallisirt der in gewissen Flüssigkeiten gelöste Schwefel bald in schiefen rhombischen Prismen, bald in Rhombenoctaëdern aus. So scheiden sich aus einer fast gesättigten siedenden Lösung in Benzol zwischen 80⁰ und 75⁰ C. Prismen gleichzeitig mit einigen Octaëdern aus; letztere bleiben vollkommen durchsichtig, die ersteren dagegen verlieren fast augenblicklich ihre Durchsichtigkeit, indem sich, wie man unter dem Mikroskope beobachten kann, eine Menge kleiner Octaëder bilden, welche ganz symmetrisch zur Achse des Prismas gruppirt sind. Die Temperaturgrenzen, innerhalb welcher die Abscheidung der Prismen stattfindet, sind 80⁰ und 23⁰ bis 24⁰ C., je nach der Concentration der Lösung. Unterhalb 22⁰ C. scheiden sich nur rhombische Krystalle aus, welche das Ansehen sehr dünner Nadeln darbieten. Deville glaubt, dass der Schwefel zwischen 22⁰ und 110⁰ C. zweimal aus der rhombischen Modification in die klinorhombische übergehe. Bei der Umwandlung der Prismen in Rhombenoctaëder erkennt man, nach Deville, das Freiwerden von Wärme durch Strömungen innerhalb der Flüssigkeit, welche sich vor und nach der Umwandlung nicht zeigen. — Ein ähnliches Verhalten beobachtete Payen beim Erkalten von Lösungen des Schwefels in Steinkohlentheeröl, Terpentinöl, Steinöl, wasserfreiem und gewöhnlichem Alkohol, Holzgeist, Olivenöl und Brenzöl.

Royer [1]) hat mehrere Versuche mit Auflösungen von Schwefel in Terpentinöl gemacht, und dabei je nach der Temperatur verschiedene Krystalle erhalten. Ward gepulverter Stangenschwefel (15 Grm.) mit Terpentinöl (250 Grm.) bis zum Sieden bei 158⁰ C. erhitzt, die heisse Lösung sogleich in ein kaltes Glas gegossen, und bei einer Temperatur

[1]) Compt. rend. T. XLVIII, p. 845.

von 12°C. stehen gelassen, so krystallisirte beim Erkalten von 90° bis auf etwa 20° C. Schwefel in bald undurchsichtig werdenden prismatischen Krystallen, wie sie durch Schmelzen erhalten werden. Die erkaltete Lösung setzte dann beim längeren Stehen einige glänzende octaëdrische Krystalle ab.

Lässt man die bis zum Sieden erhitzte Lösung sehr langsam erkalten, so krystallisirt der Schwefel nur in glänzenden, octaëdrischen Krystallen. Wenn die bis zum Sieden erhitzte mit Schwefel gesättigte Lösung in Terpentinöl in dem Kolben, worin sie erhitzt war, zum Erkalten stehen blieb, so bildeten sich sehr verlängerte Octaëder, während beim sehr langsamen Erkalten sich die gewöhnlichen Octaëder bilden.

Wird eine bis zum Sieden erhitzte Lösung von Schwefel und Terpentinöl in einen Kolben gebracht, dessen Temperatur in einem Wasserbad constant auf 100° C. erhalten wird, so scheiden sich nach einiger Zeit Krystalle ab, die den durch Schmelzen erhaltenen prismatischen durchaus ähnlich sind.

Wird fein gepulverter Schwefel in einem Kolben mit flachem Boden mit Terpentinöl übergossen, dessen Menge zur Lösung des Schwefels nicht hinreicht, und das Ganze in einer fortwährend im Sieden erhaltenen gesättigten Kochsalzlösung längere Zeit erhitzt, so verwandelt sich der gepulverte Schwefel ohne zu schmelzen im Laufe einiger Stunden fast vollständig in glänzende prismatische Krystalle. Der Versuch gelingt nicht, wenn man statt des Kochsalzbades ein Wasserbad anwendet.

Wenn man, nach Baudrimont, frisch bereiteten weichen Schwefel mit Terpentinöl in einem verschlossenen Gefässe stehen lässt, so verliert er nach 5 bis 6 Tagen seine Durchsichtigkeit, während die Wandungen des Gefässes sich mit kleinen Krystallen von rhombischem Schwefel bedecken. 100 Thle. Terpentinöl lösen, nach Baudrimont, bei 15° C. 1,026 Thle. weichen und 0,630 gewöhnlichen Schwefel, bei 100° C. dagegen 4,084 Thle. des ersteren und 3,40 Thle. des letzteren. Der weiche Schwefel scheint hiernach bei der höheren Temperatur in gewöhnlichen Schwefel überzugehen (Baudrimont).

Unlöslicher Schwefel. Derselbe entsteht, nach Deville, durch rasche Abkühlung des geschmolzenen oder dampfförmigen Schwefels in Form von kleinen, wahrscheinlich hohlen Bläschen, wesshalb eine genauere Bestimmung des specifischen Gewichtes nicht ausführbar ist. Der unlösliche Schwefel lässt sich Monate lang unverändert aufbewahren; er löst sich selbst in siedendem Schwefelkohlenstoff nicht merklich; dagegen geht er bei hinlänglich andauernder Einwirkung von Wasserdampf in die rhombische Modification über, zeigt alsdann das specif. Gewicht 2,07 und löst sich vollständig in Schwefelkohlenstoff. Der unlösliche Schwefel löst sich in beträchtlicher Menge in Chloroform, Aether und besonders wasserfreiem Alkohol. Aus diesen Lösungen scheiden sich beim Erkalten lange, dünne, farblose Prismen der monoklinometrischen Modification aus (Deville). Erhitzt man gewöhnlichen gelben Schwefel bis zu etwa 350° C., also bis zu dem Punkte, bei welchem er wieder in den Zustand der Dünnflüssigkeit übergeht, und lässt ihn dann sehr langsam erkalten, indem man ihn während der Abkühlung wiederholt schüttelt, um die zu rasche Abkühlung des mit den Wänden des Gefässes in Berührung befindlichen Antheiles zu verhüten, so löst er sich nach dem Erkalten fast vollständig wieder in

Schwefelkohlenstoff. Lässt man dagegen die Abkühlung sehr plötzlich erfolgen, so ist der Schwefel nach dem Erkalten nicht mehr vollständig in Schwefelkohlenstoff löslich. Wenn man indessen einen solchen Schwefel schmilzt und langsam erkalten lässt, oder wenn man ihn einige Zeit bei einer 130⁰ C. nicht übersteigenden Temperatur erhält, oder auch nur längere Zeit im Wasserbade erhitzt, so erlangt er seine vollständige Löslichkeit wieder. Es gelingt jedoch niemals, selbst durch möglichst rasche Abkühlung, die ganze Menge des Schwefels in die unlösliche Modification zu verwandeln, denn selbst in dünnen Fäden in kaltes Wasser gegossen, enthält er nur etwa 40 Proc. der unlöslichen Modification (Magnus). Auch die Schwefelblumen enthalten ein Drittel ihres Gewichtes der unlöslichen Modification. Durch Ausziehen des löslichen Theiles mittelst Schwefelkohlenstoff erhält man den unlöslichen Schwefel in sehr porösem Zustande. Er zerfällt dann leicht zu einem feinen Pulver, welches im Wasserbade zu einer festen Masse zusammensintert.

Wenn man, nach Berthelot, den bei 130⁰ bis 140⁰ C. geschmolzenen Schwefel plötzlich abkühlt, so bleibt er löslich in Schwefelkohlenstoff und krystallisirbar. Bei 155⁰ C. geschmolzener Schwefel enthält eine geringe Spur unlöslichen Schwefels; bei 163⁰ C. geschmolzen, hat sich die Menge des letzteren um weniges vermehrt; bei 170⁰ C. aber entsteht die unlösliche Modification in grosser Menge. Bei 185⁰, 205⁰, 217⁰, 230⁰ und 250⁰ C. bilden sich sehr beträchtliche, und zwar unter sonst gleichen Umständen sich gleichbleibende Mengen unlöslichen Schwefels. Es erhellt hieraus, dass der Schwefel bei 155⁰ C. anfängt, in den unlöslichen Zustand überzugehen, und dass dieses besonders bei 170⁰ C. stattfindet. Dies ist aber dieselbe Temperatur, bei welcher die dunkelere Farbe und das Zähwerden des Schwefels eintritt. Die Menge des entstandenen unlöslichen Schwefels ist in jedem Falle um so grösser, je rascher die Abkühlung durch die ganze Masse hindurch erfolgt. Lässt man z. B. den geschmolzenen Schwefel tropfenweise in Aether fallen, worin er sich fein vertheilt und wodurch er sehr rasch abgekühlt wird, so enthält derselbe 70 bis 71 Proc. unlöslichen Schwefel.

Bei der Umwandlung von geschmolzenem Schwefel in die unlösliche Modification beobachtet man zwei Perioden. Der plötzlich abgekühlte Schwefel bleibt nämlich weich, durchscheinend und elastisch; zieht man denselben in diesem Zustande zu Fäden aus, so ist er fast ganz unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Nach und nach aber, besonders in Berührung mit einem Lösungsmittel, wird er weiss und krystallinisch und erlangt seine Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff wieder (Berthelot).

Der durch Abkühlen erhaltene unlösliche Schwefel zeigt unter allen Modificationen am wenigsten Beständigkeit; denn schon beim Kochen desselben mit wenig absolutem Alkohol geht er in den löslichen Zustand über. Bringt man denselben aber mit gewissen elektronegativen Körpern, z. B. mit rauchender Salpetersäure und schwefliger Säure, in Berührung, so geht er in den permanent unlöslichen Zustand über. Giesst man z. B. geschmolzenen Schwefel in sehr kleinen Tropfen in Wasser und bewahrt die Körner in den genannten Säuren auf, so findet man später 75 bis 86 Proc. unlöslichen Schwefel darin (Berthelot).

Krümlicher Schwefel. Diese Modification wurde von Magnus und R. Weber in dem in Schwefelkohlenstoff löslichen Antheil

des weichen Schwefels aufgefunden, welcher entsteht, wenn man den bis auf 300° C. erhitzten Schwefel in Form eines dünnen Strahles in kaltes Wasser giesst. Die Lösung giebt bei fortgesetztem Concentriren durch wiederholtes Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs zuerst Krystalle der rhombischen Modification, und zuletzt bleibt eine zähe, fadenziehende Masse, welche bei freiwilliger Verdunstung des noch vorhandenen Schwefelkohlenstoffs den Schwefel als eine krümliche Masse zurücklässt. Sobald dieser krümliche Schwefel einmal von dem Schwefelkohlenstoffe getrennt ist, so löst er sich nachher nicht mehr darin auf, selbst wenn man ihn damit zum Sieden erhitzt. War der zur Darstellung des krümlichen Schwefels verwendete weiche Schwefel vollkommen frei von Fett und nur einmal bis 300° C. erhitzt, so zeigt die krümliche Masse eine rein gelbe Farbe; war hingegen der weiche Schwefel mehrmals geschmolzen und rasch abgekühlt, so erscheint die Masse bald mehr, bald weniger roth gefärbt, wesshalb sie früher von Magnus als rother Schwefel bezeichnet worden war.

Der krümliche Schwefel ist in Alkohol, Aether, Benzol und Terpentinöl so gut wie unlöslich; in Chloroform löst er sich etwas mehr. Bei gewöhnlicher Temperatur lässt sich derselbe unverändert aufbewahren; bis zum Schmelzen erhitzt, verwandelt er sich bei langsamer Abkühlung in gewöhnlichen löslichen Schwefel. Schmilzt man den krümlichen Schwefel bei einer Temperatur von 110° bis 130° C., und kühlt denselben, sobald er flüssig geworden ist, rasch ab, so resultirt eine geschmolzene, auf der Oberfläche krystallinisches Gefüge zeigende Masse, welche sich nur zum kleineren Theile in Schwefelkohlenstoff löst. Bei einer zwischen 130° und 150° C. liegenden Temperatur geschmolzen, zeigt er sich nachher vollständig löslich in Schwefelkohlenstoff (Magnus und R. Weber). Die Biegsamkeit und Elasticität des schnell gekühlten weichen Schwefels beruht, nach Magnus, auf der Anwesenheit der krümlichen Modification; denn er fand in einer Reihe von Versuchen, dass die Menge der letzteren in dem weichen Schwefel beträchtlich grösser ist, als in dem nach einigen Tagen erhärteten Schwefel. Zugleich fand Magnus, dass auch sehr geringe Mengen anderer Substanzen das Verhalten des Schwefels in ähnlicher Weise ändern. Ist nämlich der Schwefel durch Fette, Oele, Paraffin etc. intensiv roth oder schwarz gefärbt, wozu nur 0,0003 seines Gewichts von Paraffin erforderlich ist, so bleibt derselbe, nachdem er bis 300° C. erhitzt und plötzlich abgekühlt worden ist, längere Zeit so weich und schmierig, dass man die einzelnen Stücke zusammenkneten und zu einem Stücke vereinigen kann. Dabei lässt er sich in lange dünne Fäden ziehen, und behält diese klebrige Beschaffenheit mehrere Stunden, oft während eines ganzen Tages. Der mit einem solchen Zusatze erhitzte Schwefel wird auch in höherer Temperatur weniger dickflüssig als reiner (schwarzer) Schwefel. — Endlich erwähnt Magnus noch des schwarzen Schwefels, welcher, da er durch Beimischung fremder Substanzen entsteht, zwar nicht als ein allotropischer Zustand, wohl aber als eine besondere Modification des Schwefels zu betrachten sei, da er sich nicht nur durch die Farbe, sondern auch durch andere Eigenschaften von den übrigen Modificationen des Schwefels unterscheidet. Er entsteht auf die oben beschriebene Weise.

Brame nennt den weichen Zustand, in welchem der Schwefel unter verschiedenen Umständen auftritt, den Utricularzustand. Der Schlauch

ist hier ein kleiner Sack, welcher zum Theil flüssigen, zum Theil weichen Schwefel einschliesst. In diesem Zustande giebt der Schwefel schon bei gewöhnlicher Temperatur Dämpfe aus, welche Silber schwärzen, absorbirt Dämpfe von Jod, Quecksilber und Schwefel, und färbt sich durch letzteren braun. Die frisch bereiteten Schwefelblumen bestehen, nach Brame, aus Schwefel im Utricularzustande; die äusserste Hülle der Schwefelschläuche ist in Schwefelkohlenstoff unlöslich.

Berthelot[1]) nimmt nach seinen neuesten Untersuchungen zwei Hauptmodificationen des Schwefels an, indem sich alle anderen unter diese zählen lassen. Sie entsprechen den zwei verschiedenen Rollen, welche der Schwefel als Element spielt, da er in seinen Verbindungen bald als der elektronegativere, bald als der elektropositivere Bestandtheil auftritt. Der elektronegative Schwefel der Sulfide entspricht in allen Fällen der rhombischen in Schwefelkohlenstoff löslichen Modification, während der elektropositive Schwefel der Sauerstoff- und ähnlicher Verbindungen der amorphen in Schwefelkohlenstoff und den anderen Lösungsmitteln unlöslichen Modification entspricht. Dem elektronegativen Schwefel schliessen sich als nahestehende Modificationen der monoklinometrische und der aus Polysulfureten sich abscheidende weiche Schwefel an, da beide auch in Schwefelkohlenstoff löslich sind und mit der Zeit freiwillig in die rhombische Modification übergehen.

Den elektropositiven Schwefel erhält man aus seinen Sauerstoff-, Chlor- und Bromverbindungen; die verschiedenen Varietäten desselben zeigen im Allgemeinen wenig Beständigkeit. Am stabilsten ist der aus Chlor- oder Bromschwefel erhaltene Schwefel. Eine weniger constante Modification des elektropositiven Schwefels ist der aus unterschwefligsauren Salzen abscheidbare weiche Schwefel, welcher zwar in Schwefelkohlenstoff löslich ist, aber schon beim Verdunsten dieses Lösungsmittels in den unlöslichen Zustand übergeht. Es gehören ferner hierher der durch abwechselndes Ausziehen der Schwefelblumen mit Alkohol und Schwefelkohlenstoff erhaltene unlösliche Schwefel, sowie endlich die am wenigsten stabile Varietät, welche bei Behandlung des durch Erhitzen erhaltenen weichen Schwefels mit Schwefelkohlenstoff zurückbleibt. Diese sämmtlichen Varietäten des elektropositiven Schwefels gehen alle mehr oder weniger leicht durch Erwärmen auf 100° C. oder durch Berührung mit Alkalien, Schwefelalkalimetalle, Schwefelwasserstoff u. s. w. bei gewöhnlicher Temperatur in die elektronegative Modification über. Durch längere Behandlung desselben in der Kälte mit Chlor- oder Bromschwefel, mit Jod, oder selbst bis zu einem gewissen Grade mit rauchender Salpetersäure erlangen sie sämmtlich den höchsten Grad der Stabilität; bei wiederholtem Schmelzen oder Sublimiren dagegen, sowie durch Auflösen in Alkalien oder Schwefelalkalimetallen und Wiederausfällen, oder durch wochenlanges Zusammenstellen mit Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur gehen sie sämmtlich in elektronegativen Schwefel über (Berthelot). Der Zustand des Schwefels, in welchem derselbe aus seiner Verbindung abgeschieden wird, ist, nach Berthelot, unabhängig von der Natur des zur Abscheidung angewandten Mittels, insofern nur dasselbe weder alkalisch noch oxydirend wirkt, und wenn die Wirkung

---

[1]) Compt. rend. XLIV, p. 318 et 378; Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. C, S. 619. Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXII, S. 193; Annal. de chim. et de phys. [3] T. XLIX, p. 430; Jahresber. v. Kopp u. Will 1857, S. 109.

rasch und ohne erhebliche Wärmeentwickelung vor sich geht, sowie auch davon, mit welcher Schwefelmodification die Verbindung dargestellt war. — Der bei der Zersetzung unterschwefligsaurer Salze durch Chlorwasserstoffsäure u. s. w. sich abscheidende Schwefel besteht, nach Berthelot, aus zwei Varietäten, einem weichen, in Schwefelkohlenstoff unlöslichen, und einem weichen, in Schwefelkohlenstoff löslichen Schwefel, welcher letzterer jedoch beim Verdunsten des Lösungsmittels auch in die unlösliche Modification übergeht. Beide Varietäten verwandeln sich jedoch allmälig in löslichen und krystallisirbaren Schwefel.

Nach Einigen soll auch ein blauer Schwefel als selbstständige Modification auftreten und sich unter andern beim Zusammenbringen von Schwefel mit Schwefelsäure bilden (s. d. Art. Schwefelsäure, wasserfreie). — Nach A. Vogel scheidet sich der Schwefel mit blauer Farbe ab, wenn man frisch bereitetes Schwefelwasserstoffwasser mit Eisenchlorid versetzt. Die Farbe geht jedoch allmälig in Weiss über. Dieselbe Beobachtung hatte schon früher Wöhler gemacht. Nach Nöllner[1]) entsteht beim Erhitzen von Schwefelcyankalium mit Kalihydrat ebenfalls eine blaue Modification des Schwefels; er hält es für wahrscheinlich, dass das Ultramarin dieser Modification seine blaue Farbe verdanke, indem dieser blaue Schwefel durch das Dazwischentreten eines fremden Körpers, wie der Alaunerde oder Kieselerde, gleichsam fixirt würde. Es fehlt noch an Beweisen für diese Behauptungen.

Verbindungen des Schwefels.

Die Zahl derselben ist ausserordentlich gross, da sich der Schwefel mit sämmtlichen übrigen Elementen sowie mit den organischen Radicalen verbindet und zwar bisweilen mit einem und demselben Körper in sehr mannigfachen Verhältnissen. Als elektronegativer Bestandtheil chemischer Verbindungen ist der Schwefel das vollständige Analogon des Sauerstoffs.

1. Mit Sauerstoff. Man kennt bis jetzt sieben Verbindungen des Schwefels mit Sauerstoff, welche sämmtlich den Charakter der Säuren tragen. Von diesen entsteht die schweflige Säure allein durch directe Vereinigung beider Elemente; alle übrigen lassen sich nur auf indirectem Wege darstellen. Es sind folgende:

Unterschweflige Säure	$S_2 O_2$
Penthationsäure . . .	$S_5 O_5$
Tetrathionsäure . . .	$S_4 O_5$
Trithionsäure . . .	$S_3 O_5$
Schweflige Säure . . .	$S\ O_2$
Unterschwefelsäure .	$S_2 O_5$
Schwefelsäure . . .	$S_3 O.$

Berzelius nannte diese Säuren des Schwefels im Allgemeinen Thionsäuren, und bezeichnete diejenigen derselben, welche in 1 Aeq. mehr als 1 Aeq. Schwefel enthalten, mit dem Namen der Polythionsäuren (siehe hierüber d. Art. Schwefelsäuren).

2. Mit Chlor. Die Vereinigung von Chlor und Schwefel findet beim directen Zusammentreffen beider Elemente schon bei gewöhn-

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVIII, S. 19.

licher Temperatur mit Leichtigkeit statt, und zwar erhält man auf diese Weise drei Verbindungen:

Schwefelchlorid . . $S\,Cl$
Schwefelchlorür . . $S_2\,Cl$
Schwefelsesquichlorür $S_4\,Cl_3$ oder $S_2Cl.2\,SCl$.

3. Mit Brom und Jod verbindet sich der Schwefel wahrscheinlich in denselben Verhältnissen wie mit Chlor, allein diese Verbindungen sind nur sehr wenig bis jetzt untersucht. Bromschwefel entsteht beim Auflösen von Schwefel in Brom, und die Jodverbindungen bilden sich beim Zusammenschmelzen beider Elemente.

4. Mit Fluor. Eine Verbindung beider Körper entsteht durch Destillation von Fluorblei oder Fluorquecksilber mit Schwefel in Platingefässen.

5. Mit Cyan. Eine Verbindung von Schwefel und Cyan ist bis jetzt im freien Zustande nicht dargestellt; es giebt jedoch Verbindungen, in welchen man ein Schwefelcyan als Radical annehmen kann, wie z. B. in den Rhodanverbindungen (s. Schwefelcyan).

6. Mit Stickstoff. Der Schwefel verbindet sich nicht mit freiem Stickstoff; wenn man dagegen Schwefelchlorid in Schwefelkohlenstoff löst, und die Lösung mit Ammoniakgas sättigt, so erhält man in einer gewissen Periode eine orangengelbe Lösung, aus welcher nach dem Filtriren der Schwefelstickstoff, $N\,S_2$, in goldgelben Primen auskrystallisirt.

Unter dem Namen der Schwefelstickstoffsäuren hat Fremy eine Reihe von grösstentheils im freien Zustande noch unbekannten Säuren zusammengefasst, welche Schwefel, Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten. Man kennt bis jetzt fast nur die Kalisalze derselben. Ueber die Constitution dieser Körper lässt sich noch zur Zeit gar nichts sagen. Ausser der Sulfazidinsäure ist noch keine der hier folgenden Verbindungen isolirt:

Sulfazinige Säure	$S_3H_3NO_{12}$	$= 3\,SO_2,\ NO_3, 3\,HO$
Sulfazinsäure	$S_4H_3NO_{14}$	$= 4\,SO_2,\ NO_3, 3\,HO$
Sulfazinotsäure	$S_5H_3NO_{16}$	$= 5\,SO_2,\ NO_3, 3\,HO$
Sulfazilinsäure	$S_4H\,NO_{12}$	$= 4\,SO_2,\ NO_3,\ HO$
Metasulfazilinsäure	$S_6H_3NO_{20}$	$= \left.\begin{matrix}4\,SO_2\\2\,SO_3\end{matrix}\right\}, NO_3, 3\,HO$
Sulfazidinsäure	$S_2H_3NO_7$	$= S_2O,\ NO_3, 3\,HO$
Sulfammonsäure	$S_8H_3NO_{22}$	$= 8\,SO_2,\ NO_3, 3\,HO$
Metasulfamidinsäure	$S_6H_3NO_{16}$	$= \left.\begin{matrix}4\,SO_2\\S_2O_2\end{matrix}\right\}, NO_3, 3\,HO$
Sulfamidinsäure	$S_4H_3NO_{10}$	$= 2\,S_2O_2, NO_3, 3\,HO$.

S. d. Art. Schwefelstickstoffsäuren.

7. Mit Wasserstoff. Die beiden Elemente vereinigen sich nicht direct mit einander, sondern nur im status nascens, durch Zersetzung von Schwefelmetallen mittelst verdünnter Säuren. Man kennt bis jetzt folgende Verbindungen:

Wasserstoffsulfid oder Schwefelwasserstoff $H\,S$
Wasserstoffsupersulfid . . . . $H\,S_5$.

Vielleicht existiren auch die Zwischenglieder.

8. Mit Kohlenstoff. Schwefel und Kohlenstoff vereinigen sich bei hinreichend hoher Temperatur unmittelbar in analogen Verhältnissen wie Sauerstoff und Kohlenstoff und bilden eine der Kohlensäure entsprechende Sulfokohlensäure (s. d. Art. Kohlensulfid): ausserdem entsteht gleichzeitig auch eine gasförmige, dem Kohlenoxyd entsprechende Verbindung CS.

9. Mit Phosphor (s. Phosphorsulfurete).

10. Mit Bor. Zum Weissglühen erhitztes Bor verbrennt in Schwefeldampf zu Borsulfid, BoS_3 (s. Borsulfid, 2. Aufl. Bd. II, Abth. 2. S. 331).

11. Mit Kiesel. Unter denselben Bedingungen, wie mit Bor, verbindet sich der Schwefel mit Kiesel zu Schwefelkiesel, SiS_3 (s. Siliciumsulfid).

12. Mit Selen und Tellur. Ein Selensupersulfür, SeS_2, entsteht durch Fällen einer Auflösung von seleniger Säure durch Schwefelwasserstoffgas. Behandelt man die Lösungen der tellurigen Säure und Tellursäure auf gleiche Weise, so resultirt

Tellursupersulfür, TeS_2, und
Tellursupersulfid, TeS_3 (s. Tellursulfurete).

13. Mit Metallen. Alle bis jetzt mit Sicherheit bekannten Metalle vereinigen sich mit Schwefel, und zwar die meisten in mehreren Verhältnissen. Eine grosse Anzahl der Schwefelmetalle findet sich in der Natur, und werden diese in der Mineralogie mit dem allgemeinen Namen der Glanze, Kiese oder Blenden bezeichnet. Künstlich lassen sich dieselben darstellen durch directe Vereinigung oder durch Erhitzen der Oxyde mit Schwefel, ferner durch Glühen von schwefelsauren Salzen mit Wasserstoff oder Kohle, und endlich durch Fällen mit Schwefelwasserstoff (siehe Sulfide). *Gr.*

Schwefel, Bestimmung und Erkennung desselben. Die wichtigsten Verbindungen, womit man es bei Bestimmung des Schwefels zu thun hat, sind die Sulfide, dann die Salze der Schwefelsäure, der schwefligen Säure und unterschwefligen Säure.

Die meisten Sulfide sind unlöslich in Wasser; diejenigen, deren Radical ein Alkalimetall oder ein Erdalkalimetall ist, lösen sich darin auf, erstere unzersetzt, letztere theilweise unter Zersetzung. Wenn man sie auf Kohle vor dem Löthrohre oxydirend erhitzt, so entwickeln sie alle schweflige Säure. Schmilzt man dieselben vor dem Löthrohre mit Soda oder einer Mischung von Borax und Soda zusammen und bringt das Stück der Kohle, welches die geschmolzene Masse enthält, auf ein blankes Stück Silber, so bildet sich auf dem letzteren beim Befeuchten ein brauner oder schwarzer Fleck (s. Art. Sulfide). —

Die schwefelsauren Salze lösen sich mit einigen Ausnahmen in Wasser leicht auf. Das Baryt-, Strontian-, Bleioxyd-, Kalk- und Quecksilberoxydulsalz sind in Wasser theils unlöslich, theils sehr schwer löslich. In den löslichen Salzen erkennt man die Schwefelsäure sehr leicht an ihrem charakteristischen Verhalten gegen Barytsalze. In den in Wasser unlöslichen oder sehr schwer löslichen Salzen findet man die Schwefelsäure dadurch, dass man jene Salze mit einer concentrirten Auflösung von kohlensaurem Alkali kocht, wodurch man lösliche schwefelsaure Salze mit alkalischer Basis erhält. Durch das Löthrohr ent-

deckt man die Gegenwart der Schwefelsäure und ihrer Salze, wenn man letztere mit Soda auf Kohle schmilzt, an dem dunkeln Fleck, welchen die geschmolzene und befeuchtete Masse auf einem Silberbleche hervorruft (s. Art. Sulfide). —

Die schwefligsauren Salze der Alkalien lösen sich in Wasser auf; die übrigen sind in Wasser unlöslich oder sehr schwer löslich, sie lösen sich in überschüssiger schwefliger Säure auf. Man erkennt die schwefligsauren Salze sehr leicht an dem charakteristischen Geruche nach schwefliger Säure, welchen sie bei Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure oder noch besser mit verdünnter Schwefelsäure entwickeln, ohne dass sich dabei Schwefel ausscheidet, ein Verhalten, wodurch sie sich insbesondere von den unterschwefligsauren Salzen unterscheiden. (Siehe übrigens Artikel Schwefelsäuren, Erkennung und Bestimmung.) —

Die quantitative Bestimmung des Schwefels, sowohl im freien Zustande als auch in seinen Verbindungen, geht meistens darauf hinaus, denselben auf die geeignetste Art in Schwefelsäure zu verwandeln, diese durch Chlorbarium zu fällen, und aus dem Gewichte des schwefelsauren Baryts die Menge des Schwefels zu berechnen. Diese Oxydation des Schwefels wird in der Regel durch Digeriren der schwefelhaltigen Verbindung in der Wärme mit einem Ueberschusse von Salpetersäure oder Königswasser bewirkt, wobei der Schwefel niemals in eine niedrigere Oxydationsstufe, als in Schwefelsäure umgewandelt wird. Eine Bestimmung des Schwefels in einem Gemenge kommt hauptsächlich bei dem Schiesspulper in Anwendung, und ist dort ausführlich besprochen (s. S. 328). Ist der Schwefel mit einem Metalle verbunden, so oxydirt sich das letztere weit früher als der Schwefel, so dass sich dasselbe schon längst in Auflösung befindet, während häufig noch der grösste Theil des Schwefels ungelöst ist, und nach längerem Digeriren in der Wärme als zusammengebackene, gelbe Kügelchen oder als gelbes Pulver auf dem Boden des Gefässes liegt. Da die vollkommene Oxydirung des Schwefels eine sehr langwierige Operation ist, so kann man auch wohl die Auflösung mit Wasser verdünnen; sobald sich der Schwefel mit seiner eigenthümlichen gelben Farbe abgeschieden hat, kann man denselben auf einem bei 100° C. getrockneten und genau gewogenen Filter recht gut auswaschen und bei möglichst gelinder Temperatur vollständig trocknen. Aus dem Filtrate verjagt man durch Eindampfen desselben mit Chlorwasserstoffsäure die Salpetersäure, fällt die gebildete Schwefelsäure durch Chlorbarium und berechnet aus dem Gewichte des schwefelsauren Baryts die Menge des darin enthaltenen Schwefels. Die Summe der beiden gefundenen Schwefelmengen giebt den Totalgehalt des Schwefels in der untersuchten Substanz.

Die Oxydation des Schwefels gelingt schneller und vollständiger bei Anwendung von rauchender Salpetersäure, so dass sich hierbei in der Regel kein Schwefel abscheidet, sondern die ganze Menge desselben in Schwefelsäure verwandelt. Damit bei der sehr heftigen Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf die Schwefelverbindung nicht ein Theil der letzteren durch Wegschleudern verloren geht, bringt man dieselbe am besten in einen geräumigen Kolben mit engem Halse, auf dessen Oeffnung man zur Vorsicht noch einen kleinen Trichter setzt, um jeden Verlust durch Spritzen möglichst zu vermeiden, und giebt alsdann die Säure in kleinen Antheilen zu, deren Ein-

wirkung man jedesmal erst beendet sein lässt, bevor man eine neue Menge zusetzt. Nach vollendeter vollkommener Oxydirung der ganzen Masse erwärmt man dieselbe, verjagt auf die bekannte Weise die Salpetersäure und fällt die verdünnte Chlorwasserstoffsäure-Lösung durch Chlorbarium. — Man kann auch die zu untersuchende, fein gepulverte Schwefelverbindung in einer kleinen, ziemlich weiten, am einen Ende zugeschmolzenen Glasröhre abwiegen, diese in eine ziemlich geräumige starke Flasche bringen, welche die erforderliche Menge rauchender Salpetersäure enthält, und dann schnell mit einem gut passenden Glasstöpsel verschliessen. Sollte sich nach vollendeter Einwirkung noch etwas Schwefel abgeschieden haben, so setzt man etwas concentrirte Chlorwasserstoffsäure zu und erwärmt damit.

Will man jedoch die Anwendung der Salpetersäure so viel wie möglich vermeiden, so oxydirt man den Schwefel in den Schwefelverbindungen durch chlorsaures Kali und Chlorwasserstoffsäure in der Weise, dass man die Substanz zuerst mit der Säure übergiesst, und unter mässigem Erwärmen, in Pausen kleine Mengen chlorsaures Kali hinzusetzt, indem man mit einem neuen Zusatze desselben jedesmal so lange wartet, bis die vorher zugefügte Quantität vollständig zersetzt und nicht mehr viel freies Chlor in dem Gefässe enthalten ist. Diese Operation wird so oft wiederholt, bis entweder der sich abscheidende Schwefel eine rein gelbe Farbe zeigt oder, noch besser, bis derselbe vollständig in Schwefelsäure übergeführt ist.

Der fernere Gang der Analyse bei den gewöhnlichen Schwefelmetallen besteht einfach darin, dass man aus dem Filtrate vom schwefelsauren Baryt, bevor man zur Bestimmung der darin aufgelösten Oxyde schreitet, das überflüssig zugesetzte Chlorbarium durch einen möglichst geringen Ueberschuss von Schwefelsäure entfernt, da dasselbe leicht zu Irrungen Veranlassung geben könnte.

Russel [1]) hat neuerdings ein Verfahren empfohlen zur Bestimmung des Schwefels in unorganischen und organischen Verbindungen, welches darin besteht, die betreffende Substanz mit Quecksilberoxyd bei Gegenwart von kohlensaurem Natron zu verbrennen. Zu diesem Zwecke bringt man in eine 13 bis 14 Zoll lange, am einen Ende geschlossene Verbrennungsröhre 2 bis 3 Grm. Quecksilberoxyd und dann eine Mischung von gleichen Theilen der Schwefelverbindung und kohlensauren Natrons. Bei festen Substanzen mischt man dieselben wie bei einer organischen Analyse; die Verbrennungsröhre wird mittelst eines Korks mit einer in Wasser tauchenden Gasentwickelungsröhre verbunden, welche zur Regulirung der Sauerstoffentwickelung, sowie zur Verdichtung der Quecksilberdämpfe dient. Die Verbrennung wird durch Kohlen so geleitet, dass stets eine regelmässige Sauerstoffentwickelung stattfindet. Ist die Verbrennung vollendet, so löst man den Inhalt der Röhre, unter Zusatz einiger Tropfen Quecksilberchlorid, in Wasser auf und versetzt mit Chlorwasserstoffsäure. Etwa gebildetes Schwefelquecksilber wird, nachdem man die klare Flüssigkeit abgegossen hat, in Chlorwasserstoffsäure, unter Zusatz von etwas chlorsaurem Kali, gelöst und aus dem klaren Filtrate die Schwefelsäure durch Chlorbarium gefällt. — Bei flüchtigen Substanzen wendet man etwas längere

[1]) Chem. Soc. Quart.-Journ. T. VII, p. 212; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIV, S. 320 u. Jahresber. v. Liebig u. Kopp f. 1854, S. 721.

Verbrennungsröhren an; die zu untersuchende Verbindung wird in einem abgeplatteten Glaskügelchen in die Röhre gebracht, und wenn letztere an mehreren Stellen zum Glühen erhitzt ist, das Glaskügelchen mittelst eines dünnen Glasstabes zerbrochen und sodann das Gasentwickelungsrohr erst angefügt. Um den aus dem Schwefelsäuregehalt des kohlensauren Natrons entspringenden Fehler zu vermeiden, bereitet man sich eine grössere Menge der Mischung von gleichen Theilen Quecksilberoxyd und wasserfreier Soda, und bestimmt ein- für allemal in 30 bis 40 Grm. derselben den Schwefelsäuregehalt. — Was insbesondere die Bestimmung des Schwefels in organischen Verbindungen betrifft, so kann hier auf den Artikel: Analyse, organische, 2. Aufl. Bd. I, S. 887 verwiesen werden.

Trennung des Schwefels vom Kupfer, Kadmium, Nickel, Kobalt, Zink, Eisen und Mangan. Sämmtliche genannten Schwefelmetalle werden auf oben beschriebene Weise behandelt, doch müssen einige derselben, namentlich das Schwefelmangan, sowie mehrere Verbindungen des Schwefels mit Eisen, mit starker und wo möglich heisser Salpetersäure oder mit starkem und heissem Königswasser übergossen werden, indem bei Anwendung einer schwachen Säure in der Kälte leicht eine Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas stattfinden könnte. Daher darf man auch bei der Oxydation durch chlorsaures Kali und Chlorwasserstoffsäure das gepulverte Schwefelmetall nicht zuerst mit der Säure übergiessen, sondern muss dasselbe vorher mit chlorsaurem Kali mengen, und das Gemenge nach und nach mit Chlorwasserstoffsäure behandeln. Damit man den sich abscheidenden Schwefel von gelber Farbe und möglichster Reinheit erhält, darf man das gepulverte Schwefelmetall mit den oxydirenden Agentien nur bei mässig erhöhter Temperatur digeriren, so dass die Flüssigkeit niemals zum Kochen kommt. Hierdurch wird das Zusammenballen des Schwefels zu Klumpen verhindert, welche nicht genugsam von der Säure benetzt werden können, und deshalb, selbst nach sehr langem Kochen, noch eine graue Farbe behalten. Bei Anwendung dieser Vorsichtsmaassregel scheidet sich der Schwefel stets als gelbes Pulver aus.

Die genannten, sowie überhaupt fast alle Schwefelmetalle können auch auf folgende Weise analysirt werden: Man mengt das gewogene, fein gepulverte Schwefelmetall mit dem dreifachen Gewichte gepulverten Salpeters, zu welchem man fast ebensoviel kohlensaures Natron gesetzt hat. Man erhitzt sehr allmälig, zuletzt bis zum Schmelzen und zur vollständigen Zersetzung, am besten in einem Platintiegel (in welchem Falle man die Menge des anzuwendenden kohlensauren Natrons füglich noch vermehren kann, um das Platin möglichst gegen die nachtheilige Einwirkung des schmelzenden Salpeters zu schützen); die geschmolzene Masse wird mit Wasser behandelt und die Schwefelsäure auf gewöhnliche Weise bestimmt. Die ungelöst bleibenden Metalloxyde werden in Chlorwasserstoffsäure gelöst, getrennt und ebenfalls bestimmt. — Sind die Schwefelverbindungen sehr reich an Schwefel oder mit Bergart gemengt, so ist die Methode von Kemp vorzuziehen, da im ersten Falle die Einwirkung beim Schmelzen so heftig ist, dass ein Verlust an Schwefel dabei entstehen kann. Man mengt alsdann das fein gepulverte Schwefelmetall mit dem dreifachen Gewichte von chlorsaurem Kali und kohlensaurem Alkali, bringt dasselbe in eine weite, am einen Ende zugeschmolzene Verbrennungsröhre, und legt vor das-

selbe noch eine Schicht von kohlensaurem Alkali mit etwas wenigem chlorsaurem Kali. Der vordere Theil der Röhre, welcher nichts von dem Schwefelmetall enthält, muss zuerst erhitzt und während der ganzen Verbrennung glühend erhalten werden. Die geglühte Masse wird dann behandelt, wie oben angegeben ist. Diese Methode hat den Nachtheil, dass das Glas durch das kohlensaure Alkali leicht angegriffen, und von der schmelzenden Masse Kieselsäure aufgelöst wird.

Trennung des Schwefels vom Blei, Wismuth und Silber. Zur Analyse des Bleiglanzes, namentlich wenn derselbe nicht noch mit anderen Schwefelmetallen gemengt ist, behandelt man die fein gepulverte Masse am besten mit rauchender Salpetersäure, um das Erz vollständig in schwefelsaures Bleioxyd zu verwandeln, und bestimmt dieses dem Gewichte nach. Wenn jedoch das Schwefelblei noch mit mehreren anderen Schwefelmetallen verbunden ist, so lässt sich diese Methode nicht gut anwenden; man kann dann in den meisten Fällen zu dem Schmelzen mit kohlensaurem Alkali und Salpeter seine Zuflucht nehmen, oder die Verbindung mit Chlorgas behandeln (siehe S. 444). Die Anwendung von Königswasser oder chlorsaurem Kali und Chlorwasserstoffsäure ist wegen der Bildung von Chlorblei neben dem schwefelsauren Bleioxyd nicht statthaft. — Die Analyse des Schwefelwismuths darf nur mittelst reiner Salpetersäure ausgeführt werden, weil die Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure die quantitative Bestimmung des Wismuths erschwert. — Die Verbindungen des Schwefels mit Silber werden ebenfalls stets durch reine Salpetersäure zersetzt, und zuerst das Silber als Chlorsilber und dann aus dem Filtrate die Schwefelsäure gefällt. Hat man von dem ausgeschiedenen Schwefel, ohne dessen völlige Oxydirung abzuwarten, abfiltrirt, so muss derselbe, wegen der Schwerlöslichkeit des schwefelsauren Silberoxyds, durch heisses salpetersäurehaltiges Wasser ausgewaschen werden.

Trennung des Schwefels von den Alkali- und Erdalkalimetallen. Der Analyse der Sulfurete der Alkali- und Erdalkalimetalle tritt die Schwierigkeit entgegen, dass selbst durch Behandlung derselben mit den am besten oxydirenden Säuren Schwefelwasserstoffgas entweicht, woraus dann ein Verlust an Schwefel erwächst. Das einzige und beste Verfahren, wobei kein Verlust zu befürchten ist, besteht darin, dass man die Schwefelverbindung in einem unten zugeschmolzenen Röhrchen abwägt, und dieses in eine geräumige Flasche mit rauchender Salpetersäure bringt, welche darauf möglichst rasch mit einem gut passenden Glasstöpsel verschlossen wird. —

Will man sich damit begnügen, den Schwefel aus dem Verlust zu bestimmen, so zersetzt man die Lösung des Schwefelmetalls durch eine Säure und bestimmt nur die Menge des mit dem Schwefel verbundenen Metalls; soll indessen in einer solchen Auflösung auch der Schwefelgehalt direct gefunden werden, so bestimmt man das Volumen des bei der Zersetzung durch eine Säure sich entwickelnden Schwefelwasserstoffgases, oder man bindet den Schwefel an eines der schweren Metalle.

In einigen besonderen Fällen wendet man auch wohl folgende Methode an: Man bringt die Auflösung des Schwefelmetalls oder auch die feste Verbindung, wenn man die Zersetzung nicht durch rauchende Salpetersäure bewirken will, in eine nicht zu grosse Gasentwickelungsflasche, auf welche luftdicht ein doppelt durchbohrter Kork passt, durch

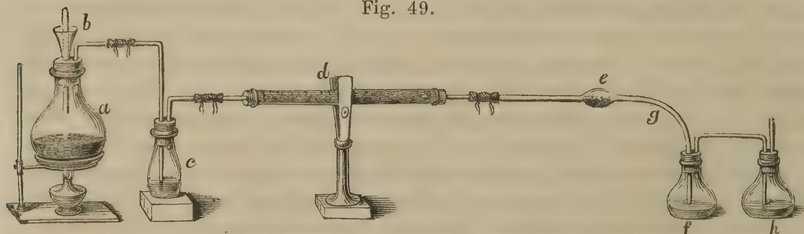
den eine fast bis auf den Boden reichende Trichterröhre geht; in die zweite Durchbohrung wird eine Gasentwickelungsröhre eingefügt, welche mittelst einer Kautschukröhre mit einer anderen, rechtwinkelig gebogenen Glasröhre verbunden ist, die in eine ebenfalls möglichst kleine, bis zu $^2/_3$ ihres Inhalts mit der Lösung eines Metallsalzes angefüllte Flasche bis etwa 1 Zoll unter das Niveau der Flüssigkeit reicht. Durch den Kork dieser Flasche geht noch eine zweite, gleichfalls rechtwinkelig gebogene Röhre, deren einer Schenkel etwa $^1/_2$ Zoll über der Oberfläche der Flüssigkeit steht. Auf diese Weise sind vier Flaschen von derselben Grösse mit einander verbunden, doch so, dass die letzte derselben nur lose mit einem Korke bedeckt ist. Die Flaschen können mit einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd in Kalihydrat oder mit einer Kupferchloridlösung gefüllt werden. Bei Anwendung von Kupferchlorid giesst man in die drei ersten Flaschen eine neutrale, in die letzte aber eine durch Ammoniak alkalisch gemachte Auflösung desselben, weil hiervon das Schwefelwasserstoffgas weit besser und schneller absorbirt wird, als durch blosse Kupferchloridlösung. Hat man das Schwefelmetall in fester Form in die Entwickelungsflasche gebracht, so giesst man so viel frisch ausgekochtes Wasser hinzu, dass die Mündung der Trichterröhre tief unter die Oberfläche desselben zu stehen kommt, und giebt darauf vorsichtig verdünnte Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure durch die Trichterröhre. Das sich entwickelnde Schwefelwasserstoffgas wird in den Flaschen absorbirt, wodurch sich Schwefelmetall abscheidet. Das Eingiessen der Säure muss so regulirt werden, dass die Gasentwickelung nur sehr langsam stattfindet. Nach vollkommen beendigter Entwickelung des Schwefelwasserstoffgases muss man die saure Flüssigkeit in der Entbindungsflasche längere Zeit vorsichtig erhitzen, um das darin etwa noch aufgelöste Schwefelwasserstoffgas vollständig auszutreiben, und dann durch die Trichterröhre sehr behutsam eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Ammoniumoxyd eingiessen, damit durch den Strom von Kohlensäure das Schwefelwasserstoffgas in die anderen Flaschen getrieben und daselbst absorbirt wird. Hierauf nimmt man den Apparat auseinander, filtrirt das erhaltene Schwefelkupfer möglichst rasch, oxydirt dasselbe ohne vorher auszuwaschen und bestimmt auf bekannte Weise die Schwefelsäure. — Bei Anwendung einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd in Kali kann man aus der Menge des erhaltenen und getrockneten Schwefelbleies unmittelbar die des Schwefels berechnen, in welchem Falle man jedoch eine bedeutende Menge von Kalihydrat anwenden muss, um beim Hindurchleiten der Kohlensäure die Bildung von kohlensaurem Bleioxyd zu verhindern. — Wenn man die Gewissheit hat, dass neben dem Schwefelwasserstoffgas kein anderes Gas mehr entwickelt wird, so kann der Apparat bedeutend vereinfacht werden, indem man ausser der beschriebenen Entwickelungsflasche nur eine Flasche anwendet, welche zur Absorption des Schwefelwasserstoffgases mit einer der genannten metallischen Auflösungen bis zur Hälfte angefüllt ist. Die Gasentwickelungsröhre darf alsdann nicht in die Flüssigkeit tauchen, sondern endigt ungefähr einen Zoll oberhalb der Oberfläche derselben. Ausserdem geht noch eine andere gerade Glasröhre durch den Kork derselben Flasche, welche beinahe vom Boden derselben anfängt und ziemlich weit über den Kork hervorragt; oberhalb desselben ist sie mittelst eines einmal durchbohrten Korks mit einer Flasche verbunden, deren Boden abge-

sprengt worden ist, und ragt einige Linien über den Kork hinaus. Das aus der Entbindungsflasche entwickelte Schwefelwasserstoffgas bewirkt, sobald es in die andere Flasche gelangt, ein Emporsteigen der metallischen Auflösung in die umgekehrte Flasche ohne Boden, und durch den Druck, welchen diese Flüssigkeit alsdann ausübt, wird das Schwefelwasserstoffgas in der untern Flasche leicht absorbirt. Das weitere Verfahren ist dasselbe, wie bei der vorigen Methode. — Häufig geschieht es, dass sich bei derartigen Zersetzungen in der Entwickelungsflasche reiner Schwefel abscheidet, und zwar ist dies immer der Fall, wenn die Schwefelungsstufe des untersuchten Schwefelmetalles höher ist, als die Oxydationsstufe, in welche das Metall verwandelt wird. Man muss dann nur darauf achten, dass die Flüssigkeit, in welcher sich der Schwefel befindet, auch noch nach dem Zusatze des kohlensauren Ammoniumoxyds sauer bleibt. Die Bestimmung desselben geschieht entweder unmittelbar durch Filtriren, Trocknen und Wägen, oder durch Verwandlung in Schwefelsäure. — Wenn das zu untersuchende Schwefelmetall sich schwierig wägen lässt, so wird eine ungewogene Menge davon zersetzt. Durch das Verhältniss des gefundenen Oxyds und des Schwefels findet man die Zusammensetzung.

Trennung des Schwefels von mehreren anderen Metallen in zusammengesetzten Schwefelverbindungen. Die meisten Schwefelmetalle können auf die Weise analysirt werden, dass man eine gewogene Menge derselben in dem in Fig. 49 abgebildeten Apparate erhitzt, während man gleichzeitig einen Strom von Chlorgas darüber leitet.

Hierbei destillirt Chlorschwefel ab, während die meisten Metalle als Chlormetalle zurückbleiben; ersterer wird in eine Flasche geleitet, welche zu ein Viertel mit Wasser gefüllt ist. Die Chlorentwickelung darf nicht zu rasch gehen, denn der Chlorschwefel bildet bei seiner Zersetzung durch Wasser Schwefel und schweflige Säure, welche sich erst dann vollständig in Schwefelsäure verwandelt, wenn der leere Raum der Flasche ganz mit feuchtem Chlorgase angefüllt ist. Man darf die zu untersuchende Substanz daher nich eher erhitzen, als bis der ganze Apparat und auch der leere Raum der Flaschen, welche als Vorlagen die-

Fig. 49.



nen, die nöthige Menge Chlorgas enthalten. Von den getrockneten Schwefelmetallen bringt man eine hinreichende Menge in die kleine Glaskugel *e* der vorher leer gewogenen Kugelröhre und erfährt beim nachherigen abermaligen Wägen das Gewicht der angewandten Substanz. Der Theil *g* der Kugelröhre wird sorgfältig über der Spirituslampe in einem rechten oder etwas stumpfen Winkel gebogen, und das umgebogene Ende in eine Flasche *f* mit Wasser gebracht, so dass die Mündung der Röhre einige Linien unter die Oberfläche des Wassers

reicht. Man kann aber auch noch eine zweite Flasche *h*, ebenfalls Wasser enthaltend, damit verbinden; dann lässt man den Schenkel *g* dicht über der Oberfläche des Wassers in der Flasche *f* endigen. Die Flasche *a* enthält eine Chlormischung, am besten aus Braunstein und Kochsalz; durch den Trichter *b*, in welchem ein Glasstab steht, giesst man nach und nach eine Mischung von gleichen Theilen concentrirter Schwefelsäure und Wasser, bis ein regelmässiger aber langsamer Strom von Chlorgas sich entwickelt, welches letztere durch die concentrirte Schwefelsäure der Flasche *c* und die Chlorcalciumröhre *d* vollkommen getrocknet wird. Nachdem der ganze Apparat mit Chlorgas gefüllt ist, erwärmt man die Schwefelmetalle in der Kugel *e* sehr mässig. Zuerst entwickelt sich Chlorschwefel, welcher in der Flasche hinabfliesst und durch das Wasser zersetzt wird, indem Schwefel sich ausscheidet, welcher sich in Tropfen lange flüssig erhält; dann destilliren noch die flüchtigen Chlorverbindungen der Metalle über; die nicht flüchtigen Chlormetalle dagegen bleiben in der Kugel zurück. Den Chlorschwefel sowie die flüchtigen Chlormetalle treibt man durch die Flamme einer kleinen Spirituslampe immer weiter nach der Flasche zu, worin sie durch das in ihr befindliche Wasser aufgelöst und zersetzt werden. Wenn sich keine flüchtigen Chlorverbindungen von der Kugel *e* aus mehr bilden, so ist die Operation beendigt; man hört dann allmälig mit dem Erhitzen der Kugel auf, und nimmt nach vollständigem Erkalten den Apparat auseinander. Die flüchtigen Chlormetalle müssen vorher so weit von der Glaskugel entfernt worden sein, dass die Glasröhre bis *g* möglichst frei davon ist; hierauf schneidet man mit einer scharfen Feile bei *g* die Glasröhre ab und bringt sie in ein grosses Becherglas, welches mit einer Glasplatte vollkommen bedeckt werden kann und verdünnte Chlorwasserstoffsäure enthält. Die in der Röhre enthaltenen flüchtigen Chlormetalle ziehen hier nach und nach Feuchtigkeit an, hören auf zu rauchen, zerfliessen, und lassen sich dann leicht aus der Röhre abspülen. Da dieselben leicht noch mit etwas Chlorschwefel gemengt sein können, so ist es gut, wenn man die in das Becherglas zu giessende Chlorwasserstoffsäure nicht mit reinem Wasser, sondern mit concentrirtem Chlorwasser verdünnt. Diese Flüssigkeit vereinigt man mit dem Inhalte der Flaschen *f* und *h*. Um nun das Gewicht der in der Kugel befindlichen nicht flüchtigen Chlormetalle zu bestimmen, kann man die Kugelröhre nebst Inhalt wägen und nachher das Gewicht der leeren und getrockneten Röhre bestimmen; oder auch, man braucht nur den abgeschnittenen Theil der Glasröhre nach dem Reinigen zu trocknen und sammt der Kugelröhre und den darin befindlichen Chlormetallen zu wägen, da das Gewicht der leeren, ganzen Kugelröhre bekannt ist. In dem Falle aber, dass die untersuchte Verbindung Kupfer enthielt, hat das Wägen der leicht flüchtigen Chlormetalle keinen Zweck, weil das Kupfer als ein Gemenge von Kupferchlorür und Kupferchlorid darin enthalten ist. — Besonders gelinde muss die Kugel *e* erhitzt werden bei dieser Methode, wenn die zu untersuchende Verbindung Blei enthält, weil das Chlorbei in zu hoher Temperatur mit den anderen flüchtigen Chloriden weggehen könnte; es genügt dann die geringste Hitze, welche man durch die Flamme einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge hervorbringen kann.

Die Flaschen *f* und *h* enthalten neben den flüchtigen Chlormetallen die gebildete Schwefelsäure, sowie in der Regel noch nicht oxydirten

Schwefel; letzterer kann wohl allmälig vollständig in Schwefelsäure übergeführt werden, wenn man, nach vollendeter Zersetzung, das Chlorgas noch sehr lange (bisweilen mehrere Tage lang) durch die Flüssigkeit der Vorlage streichen lässt, indessen wird man es doch in der Regel vorziehen, diese höchst langwierige Operation zu umgehen, und den ausgeschiedenen Schwefel als solchen bestimmen. Nach beendigter Zersetzung verjagt man das in den beiden Flaschen *f* und *h* enthaltene freie Chlor durch sehr vorsichtiges und gelindes Erwärmen derselben, filtrirt und nach erfolgter vollständiger Erhärtung des Schwefels von letzterem ab, bestimmt im Filtrate die Menge der Schwefelsäure auf bekannte Weise.

Wenn die nach dieser Methode zu untersuchende Schwefelverbindung Schwefelantimon enthält, so muss die in den Flaschen *f* und *h* enthaltene Flüssigkeit aus einer schwachen Auflösung von Weinsteinsäure nebst etwas Chlorwasserstoffsäure bestehen. Bei der nachherigen Fällung der Schwefelsäure muss man Sorge tragen, den schwefelsauren Baryt sogleich zu filtriren, sobald er sich vollständig abgesetzt hat, indem sich beim Erkalten leicht, trotz der Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure, krystallinischer weinsaurer Baryt abscheiden könnte, welcher sich durch Auswaschen nur sehr schwierig entfernen lässt. — Bei Gegenwart von Schwefeleisen, wobei sich stets ein Theil des gebildeten Eisenchlorids, niemals aber die ganze Menge desselben verflüchtigt, lässt man den Chlorstrom so lange über die erhitzte Substanz streichen, bis ausser Eisenchlorid keine anderen flüchtigen Chlormetalle mehr überdestilliren. Ersteres ist an der braungelben Farbe seines Gases leicht kenntlich, sowie auch an den Krystallflittern, welche es bildet, wenn dasselbe in der Röhre, worin es sich sublimirt hat, durch die Flamme einer kleinen Spirituslampe weiter getrieben wird, und lässt sich dadurch von anderen leichter flüchtigen Chlormetallen gut unterscheiden. Sobald nur noch Eisenchlorid übergeht, lässt man den Apparat erkalten. War Antimon zugegen, so findet sich dieses neben dem zum grössten Theile überdestillirten Eisenchlorid in den Vorlagen, und man muss zur Trennung des Eisens vom Antimon, wegen Anwesenheit der Weinsteinsäure, zuerst das Antimon durch Schwefelwasserstoffgas, und aus dem mit Ammoniak übersättigten Filtrate das Eisen durch Schwefelammonium niederschlagen. — Etwa vorhandenes gebildetes Chlorzink findet sich bei Anwendung einer mässigen Hitze stets der ganzen Menge nach bei den nicht flüchtigen Chlormetallen.

Bei der Analyse quecksilberhaltiger Fahlerze nach dieser Methode findet sich die ganze Menge des Quecksilbers als Quecksilberchlorid theils in der Röhre *g* sublimirt, theils in der Flasche *f* aufgelöst. Nachdem man nun in der Auflösung der flüchtigen Chlorverbindungen den Schwefel und die Schwefelsäure bestimmt und den Ueberschuss des Barytsalzes durch Schwefelsäure wieder entfernt hat, übersättigt man das Filtrat mit Ammoniak, und fügt darauf Schwefelammonium in solcher Menge hinzu, dass sämmtliches Schwefelarsen und Schwefelantimon vollständig gelöst sind, filtrirt von den ungelösten Schwefelmetallen (Schwefelquecksilber, Schwefelzink, Schwefeleisen) ab, und wäscht den Niederschlag mit schwefelammoniumhaltigem Wasser aus. Die weitere Trennung geschieht nach den bei den einzelnen Metallen angeführten Methoden.

Diese Methode, die Schwefelmetalle durch Chlorgas zu zersetzen, ist besonders bei Mineralien zu empfehlen, welche aus sehr vielen Schwe-

felverbindungen bestehen, und sie ist sogar die einzige anwendbare Methode bei der Analyse von Schwefelverbindungen, welche neben Schwefelantimon zugleich noch solche Schwefelmetalle enthalten, deren Metalle in Wasser und in Säuren unlösliche oder schwerlösliche Chlorverbindungen bilden, wie z. B. Schwefelsilber und Schwefelblei, welche so häufig in der Natur mit Schwefelantimon verbunden vorkommen. Will man hierbei freilich auf die Schwefelbestimmung verzichten, so kann man natürlich die Trennung dieser Schwefelmetalle sehr leicht und gut durch Schwefelammonium bewirken. Königswasser lässt sich in diesen Fällen gar nicht anwenden, und der Oxydirung durch rauchende Salpetersäure steht der Umstand entgegen, dass die Abscheidung des Antimons niemals vollständig ist, sondern dass stets etwas davon in Lösung bleibt.

Es lassen sich sämmtliche Schwefelmetalle durch Chlorgas zersetzen, nur ist die Länge der Zeit, in welcher dies vollständig geschieht, verschieden, indem einige Schwefelverbindungen leichter, andere schwieriger durch Chlorgas angegriffen werden. Die Zersetzung der Verbindungen von Schwefelarsen und Schwefelantimon mit basischen Schwefelmetallen, wie der Fahlerze, des Rothgültigerzes, Bournonits u. a. ist, wenn die Substanzen recht fein gepulvert sind, in einigen Stunden beendigt, da dieselben schon in der Kälte durch einen lange anhaltenden Strom von Chlorgas zersetzt werden, so dass in diesen Fällen die nachherige Erwärmung vorzüglich nur den Zweck hat, die flüchtigen Chloride von den nicht flüchtigen zu trennen. Dagegen widerstehen die einfachen Schwefelmetalle, namentlich solche, deren entsprechende Oxyde starke Basen bilden, und deren Chlorverbindungen nicht flüchtig sind, wie die Verbindungen des Bleies, Silbers, Kupfers, Kobalts, Mangans u. s. w., der Einwirkung des Chlorgases sehr hartnäckig, so dass die vollständige Zersetzung nur bei Anwendung von Wärme und manchmal mehrere Tage lang fortdauerndem Ueberleiten von Chlorgas erzielt werden kann. Diejenigen Schwefelmetalle, deren entsprechende Oxyde Säuren bilden, und deren Chloride flüchtig sind, wie Schwefelzinn, Schwefeltitan, Schwefelarsen u. s. w., werden schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig zersetzt. Die Verbindungen von basischen Schwefelmetallen (z. B. Schwefelkobalt und Schwefelnickel) mit Arsenik- und Antimonmetallen (Glanzkobalt, Nickelglanz, Nickelspiessglanz) lassen sich, wie die basischen Schwefelmetalle selbst, nur äusserst langsam und schwierig zersetzen.

Ist die Zersetzung durch Chlorgas nicht vollständig geschehen, so müssen die nicht flüchtigen Chlormetalle in der Kugel in Wasser gelöst und von der unzersetzten Substanz abfiltrirt werden; das Gewicht der letzteren wird von dem der angewandten Substanz abgezogen. Befindet sich indessen unter den nicht flüchtigen Chloriden Chlorsilber, so bleibt dieses ebenfalls neben der unzersetzten Substanz zurück, und müsste dann durch Ammoniak aufgelöst werden, was jedoch bei dem geschmolzenen Chlorsilber nur sehr schwierig gelingt. In solchen Fällen ist daher die Zersetzung durch Chlorgas weniger zu empfehlen.

Einige, wiewohl nur sehr wenige, Schwefelmetalle verwandeln sich beim Erhitzen in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas in regulinische Metalle, und können daher so analysirt werden, dass man dieselben in eine Kugelröhre bringt, und während des Erhitzens einen Strom von trockenem Wasserstoffgas darüber leitet. Hierbei entwickelt sich

Schwefelwasserstoffgas und die Metalle bleiben rein zurück. Soll auch der Schwefel bestimmt werden, so leitet man das Schwefelwasserstoffgas in eine metallische Auflösung. Von den häufiger vorkommenden Schwefelmetallen lassen sich nur Schwefelantimon, Schwefelwismuth und Schwefelsilber auf diese Weise bei einer Temperatur, welche das Glas noch nicht angreift, vollständig in regulinische Metalle verwandeln. Die in der Natur unter dem Namen „dunkeles Rothgültigerz" vorkommende Verbindung von Schwefelantimon mit Schwefelsilber kann auf diese Weise in eine Legirung von Antimon und Silber verwandelt werden. Man kann dann aus dem Gewicht beider Metalle die Menge des Schwefels aus dem Gewichtsverluste berechnen, wenn man denselben nicht aus dem entweichenden Schwefelwasserstoffgas bestimmen will. Letzteres kann indessen nur dann geschehen, wenn nicht die geringste Spur von Arsen in der Verbindung enthalten ist.

Die Trennung der Schwefelmetalle von den Selenmetallen und die quantitative Bestimmung des darin enthaltenen Schwefels und Selens geschieht in den meisten Fällen am besten durch Zersetzung der Verbindung mittelst Chlorgas nach der beschriebenen Methode, wobei Chlorschwefel und Chlorselen gemeinschaftlich in die Vorlage überdestilliren. Man setzt das Durchleiten von Chlorgas so lange fort, bis alles gelöst und somit das Selen vollständig in Selensäure verwandelt ist. Letztere wird von der Schwefelsäure nach der im Art. Schwefelsäure, Bestimmung und Trennung, angegebenen Methode getrennt.

Bestimmung des Schwefels in Verbindungen von Schwefelmetallen mit Metalloxyden. Bei solchen derartigen Verbindungen, denen nur ein einziges Metall zu Grunde liegt, und welche im Wasserstoffgas in regulinisches Metall verwandelt werden, braucht man nur die betreffende Verbindung in einem Strom von Wasserstoffgas zu erhitzen; dies ist jedoch unter allen Schwefelmetallen, welche Verbindungen mit Oxyden bilden, nur bei dem Schwefelantimon der Fall. Man bestimmt dann die Menge des erhaltenen Metalles, sowie die des gebildeten Wassers, berechnet daraus die Menge des Oxydes und aus der Quantität des letzteren ergiebt sich die des Schwefelmetalles. — Sind aber die Verbindungen von Schwefelmetallen mit Oxyden durch Wasserstoffgas nicht reducirbar, so werden sie gerade so behandelt, wie die Schwefelmetalle für sich. Man digerirt eine gewogene Menge davon mit Salpetersäure, mit Königswasser oder mit chlorsaurem Kali und Chlorwasserstoffsäure, und bestimmt die Menge des Schwefels, sowie die der entstandenen Schwefelsäure. Hierauf bestimmt man die Menge des Metalloxyds, das zum Theil schon vorhanden gewesen, zum Theil durch Einwirkung oxydirender Agentien entstanden ist, und berechnet nach diesen Daten die Menge des Schwefelmetalles und auch die des Oxydes. *Gr.*

Schwefeläther, Vitriolnaphta, *Aether sulphuricus* syn. für Aether, weil er mit Hülfe von Schwefelsäure dargestellt wird (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 202).

Schwefelätherin, einfach Schwefelelayl von Löwig und Weidmann, $C_4H_4S_2$, ist das Zersetzungsprodukt des Oels der holländischen Chemiker mittelst alkoholischer Lösung von Schwe-

felkalium, das diesem Chlorür entsprechende Sulfür (s. d. Bd. IV, S. 556). Nachdem man in dieser Reihe Verbindungen in neuester Zeit den Kohlenwasserstoff, C_4H_4, als ein zweiatomiges Radical, Aethylen, erkannt hat, ist diese Verbindung, Schwefeläthylen oder Aethylensulfür: oder das Sulfür des im Glycolalkohol enthaltenen Radicals. Mit Fünffach-Schwefelkalium giebt das Aethylenchlorür das Fünffach-Schwefelätherin oder Fünffach-Schwefelelayl, $C_4H_4S_{10}$ (s. Bd. IV, S. 557).

Schwefelätherinschwefelsäure, Zersetzungsprodukt des Schwefelätherins durch kochende Salpetersäure (s. Bd. IV, S. 557).

Schwefelätherin-Schwefelwasserstoff, Schwefelelayl-Schwefelwasserstoff, Elaylsulfhydrat oder Elaylmercaptan von Löwig, $2HS.C_4H_4S_2$, bildet sich bei Zersetzung des Oels des ölbildenden Gases mit einer weingeistigen Lösung von Kaliumsulfhydrat (s. Bd. IV, S. 558). Es ist das Sulfhydrat des zweiatomigen Aethylens, C_4H_4, das dem Mercaptan ($C_4H_6S_2$) entsprechende Sulfhydrat des zweisäurigen Glycolalkohols $C_4H_6S_4 = \left.\begin{matrix}C_4H_4\\H_2\end{matrix}\right\} S_4$.

Schwefeläthersäure nennt Böttger[1]) die saure Flüssigkeit, welche er beim langsamen Verbrennen von unreinem Aether mittelst einer Glühlampe mit Platin-Asbestdocht erhielt; die saure Flüssigkeit hatte 1,027 specif. Gewicht, war stark sauer, hatte einen stechenden Geruch, reducirte beim Erhitzen Goldchlorid, wie Silbersalz, bei Zusatz von etwas Ammoniak auch das Platinchlorid; löste Quecksilberoxyd ohne es zu Metall zu reduciren, aber verwandelte es in eine weisse Masse, dem essigsauren Oxydulsalz ähnlich, reducirte das Quecksilberchlorid zu Chlorür; beim Erhitzen wurde die Flüssigkeit durch concentrirte Schwefelsäure dunkelgelb, während sich äusserst stechende Dämpfe vom Geruch der Ameisensäure abschieden. *Fe.*

Schwefelätherschwefelsäure, syn. Aetherschwefelsäure (s. 2. Aufl., Bd. I, S. 235).

Schwefelätherweingeist, *Spiritus sulphurico-aethereus*, Hoffmann's schmerzstillender Liquor; *Liquor anodinus mineralis Hoffmanni* heisst das Gemenge von Aether und Alkohol, gewöhnlich 1 Thl. des ersteren auf 3 Thle. des letzteren (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 205).

Schwefeläthyl s. Aethylsulfurete (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 316).

Schwefelalkohol nannte Lampadius das Kohlensulfid, weil es in manchen Eigenschaften Flüchtigkeit, Brennbarkeit u. s. w. mit dem gewöhnlichen Alkohol Aehnlichkeit hat (s. Bd. IV, S. 522).

Schwefelamid hatte Forchhammer eine Verbindung (nach ihm NH_2S) genannt, die sich nach seiner Ansicht neben schwefelsaurem

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XII, S. 335.

Ammoniak bildete beim Zusammentreffen von schwefliger Säure mit wasserfreiem Ammoniakgas.

Schwefelamilensäure syn. für Amyloxydschwefelsäure (s. 2. Aufl., Bd. I, S. 795).

Schwefelantimonwasserstoff, vergl. Schwefelarsenwasserstoff.

Schwefelarsenwasserstoff. Meurer[1]) gab an, dass, wenn man in eine wässerige, Arsen (oder Antimon) haltende Flüssigkeit Schwefelwasserstoff bringe, dann Zink und verdünnte Schwefelsäure zusetze, sich Schwefelwasserstoff entwickle, welcher Schwefelarsen (oder Schwefelantimon) enthalte. Fresenius und Schlossberger[2]) zeigten, dass sich hier keine eigenthümliche Verbindung bilde, sondern ein Gemenge von Schwefelwasserstoff mit Arsenwasserstoff (Antimonwasserstoff) sich entwickle. *Fe.*

Schwefelarsensäure s. Arsenschwefelsäure (2. Aufl. Bd. II, S. 315).

Schwefelbalsam, Balsamum sulphuris s. Bals. sulph. simplex (s. Bd. II, S. 640).

Schwefelbenzoësäure, Schwefelessigsäure und andere gepaarte Schwefelsäure, s. bei Benzoëschwefelsäure, Essigschwefelsäure u. s. w.

Schwefelblausäure s. Schwefelcyanwasserstoff (S. 469).

Schwefelblausäure, geschwefelte, oder Ueberschwefelblausäure, syn. Xanthanwasserstoff (s. d. A. und S. 469 und 471).

Schwefelblumen, *flores sulphuris*, s. unter Schwefel, S. 419.

Schwefelbrand nennt man den beim Abdestilliren oder Absaigern von Schwefel aus Schwefelkies bleibenden Rückstand, hauptsächlich Eisensulfür enthaltend, der zur Darstellung von Eisenvitriol zuweilen auch zur Schwefelwasserstoffentwickelung benutzt wird (S. 421).

Schwefelbromide. Die Angaben über diese Verbindungen sind sehr widersprechend; es ist durchaus wahrscheinlich, dass Brom und Schwefel sich in analogen Verhältnissen verbinden, wie Chlor und Schwefel; da diese Verbindungen sich aber sowohl mit Brom mengen, als auch Schwefel auflösen, so sind sie noch nicht rein dargestellt.

Schwefel löst sich in Brom bei gewöhnlicher Temperatur ohne merkliche Wärmeentwicklung zu einer öligen braunrothen Flüssigkeit, nach Löwig entsteht hier Schwefelbromür $S_2 Br$; beim Destilliren wird es zersetzt, nach Löwig destillirt Schwefelbromid $S Br$ über, während die Hälfte Schwefel zurückbleibt; Rose fand bei der wieder-

[1]) Arch. d. Pharm. [2.] Bd. XXXVI, S. 33. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LI, S. 421.

holten fractionirten Destillation der Lösung von Schwefel in Brom die Produkte von sehr wechselnder Zusammensetzung, in 100 Thle. des Destillats von gegen 90 Proc. Schwefel bis 9,5 Proc. enthaltend, während der letzte Rückstand der Destillation ein brauner bromhaltender Schwefel war. Die Verbindungen von Schwefel und Brom mengen sich also in jedem Verhältniss unter einander und mit Brom, und lösen Schwefel auf.

Die braunrothe Lösung von Schwefel in Brom riecht dem Schwefelchlorür ähnlich, sie raucht an der Luft, durch Wasser besonders warmes wird sie zersetzt, es bildet sich Bromwasserstoff, schweflige Säure und je nach dem Verhältniss der Elemente Schwefel oder Schwefelwasserstoff. Durch Salpetersäure, wie durch Ammoniak wird der Bromschwefel zersetzt, erstere bildet Bromwasserstoff und Schwefelsäure, durch Ammoniak entsteht Bromammonium neben Stickgas und Schwefel. Eisen zerlegt die Verbindung leicht in der Glühhitze.

Die flüssige Auflösung von Schwefel in Brom absorbirt die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure ohne Aenderung des Ansehens. Bei der Destillation dieser Flüssigkeit entwickelt sich keine schweflige Säure, es gehen flüssige rothbraune Producte über, und es bleibt Schwefel zurück. Die Destillate enthalten wahrscheinlich eine Bromschwefelsäure, oder ein Schwefelacibromid; mit Wasser zusammengebracht zersetzen die Destillate sich, es bildet sich Bromwasserstoff und Schwefelsäure, die ersteren Destillate scheiden ausserdem Brom ab, die letzteren dagegen Schwefel (Rose). *Fe.*

Schwefelchloride. Chlor und Schwefel vereinigen sich mit grosser Leichtigkeit direct mit einander; schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller noch geht die Vereinigung von Statten, wenn man Schwefel im Chlorgas sublimirt. Die einzige im reinen Zustande bekannte Verbindung ist das Schwefelchlorür, S_2Gl. Ausserdem nimmt man in Verbindung mit einigen Chlormetallen noch ein der schwefligen Säure correspondirendes Schwefelchlorid, SGl_2 an. Aus den neuesten Untersuchungen von Carius [1]) geht hervor, dass die von Millon zuerst dargestellte, von Marchand untersuchte krystallisirte Verbindung nicht Chlorschwefel ist, sondern Sauerstoff enthält und identisch ist mit der von Millon später als Chlorunterschwefelsäure (s. unter Verwandlungen S. 459) beschriebenen Verbindung, und dass ferner der braune sogenannte Einfach-Chlorschwefel keine chemische Verbindung, sondern nur ein Gemenge ist.

Schwefelchlorür.

Syn. Halb-Chlorschwefel, Chlorschwefel im Minimum, *Protochlorure de soufre*. Zusammensetzung: S_2Gl. Carius betrachtet diese Verbindung als Sulfothionylchlorür, analog dem Phosphorsulfochlorid und giebt dafür die Formel $Gl_2S_2S_2 = \left.\begin{matrix}S_2S_2\\Gl_2\end{matrix}\right\}$.

Nachdem schon Hagemann die gegenseitige Einwirkung von Chlor und Schwefel beobachtet hatte, und Thomson und Berthollet das Schwefelchlorür als salzsaures Schwefeloxyd, schwefelhaltige Salzsäure, „*Acide muriatique-oxysulfuré*“ bezeichnet hatten, wurde

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVI, S. 291.

diese Verbindung erst in neuerer Zeit Gegenstand genauerer Untersuchungen der Chemiker H. Rose, Dumas und Marchand.

Zur Darstellung des Schwefelchlorürs bringt man gewaschene und getrocknete Schwefelblumen in einen Kolben oder in eine tubulirte Retorte und leitet einen Strom getrockneten Chlorgases darüber, so lange bis der Schwefel grösstentheils gelöst ist. Da das Chlor sehr begierig absorbirt wird, so muss man nöthigenfalls das Gefäss, worin der Schwefel enthalten ist, abkühlen können, wenn die Wärmeentwickelung allzu heftig werden sollte. Es bildet sich allmälig eine rothgelbe schwere Flüssigkeit, eine Auflösung von Schwefel in Schwefelchlorür, welche man zur Entfernung des Schwefels, so oft mit Zurücklassung eines Antheils destillirt, bis der Siedepunkt constant auf 139° C. bleibt (H. Rose, Dumas, Marchand). Nach Mitscherlich leitet man gewaschenes und getrocknetes Chlorgas in eine tubulirte Retorte, in welcher Schwefel bei gelinder Wärme sublimirt. Das Schwefelchlorür wird abdestillirt und in einer durch kaltes Wasser abgekühlten Vorlage aufgefangen. Durch Rectification trennt man dasselbe von überschüssigem Schwefel. — Das Schwefelchlorür entsteht auch bei der Destillation eines Gemenges von 1 Thl. Schwefel mit 9 Thln. Zinnchlorid oder 8,5 Thln. Quecksilberchlorid (Berzelius).

Das Schwefelchlorür ist eine rothgelbe ölartige Flüssigkeit von 1,686 specif. Gewicht (Marchand), deren Siedepunkt bei 139° C. liegt; nach Marchand fängt dieselbe schon bei 134° C. an zu sieden, doch steigt der Siedepunkt bald auf 139° C. und bleibt dann constant. Das specif. Gewicht des Dampfes beträgt, nach Marchand, 4,77, nach der Berechnung 4,66. (1 Vol. [$^1/_3$ Vol.] Schwefelgas = 2,21 + 1 Vol. Chlorgas = 2,45 giebt 1 Vol. Schwefelchlorür = 4,66.) Das Schwefelchlorür raucht stark an der Luft und riecht unangenehm erstickend, nach Seepflanzen. Der Dampf reizt die Augen zu Thränen. Es schmeckt sauer, heiss und bitter, und röthet, nach Martens, völlig getrocknetes Lackmuspapier. Das Schwefelchlorür ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für Schwefel und nimmt, nach H. Rose, bei gewöhnlicher Temperatur 66,74 Proc. desselben auf; in der Wärme löst es so viel Schwefel auf, dass die Lösung eine syrupartige Consitenz annimmt und beim Erkalten mehrere Wochen lang Schwefel in Krystallen abscheidet. Beim Erwärmen von Chlorschwefel mit Chloraluminium bildet sich eine rothe Masse, die beim Erwärmen in Chlorgas, Schwefelchlorür und ein Chloraluminium-Schwefelchlorid, $Al_2 ЄCl_3 . S ЄCl_2$, giebt. (S. 456.)

Im Wasser sinkt das Schwefelchlorür in Gestalt von Oeltropfen zu Boden, zersetzt sich aber, ($2 S_2 ЄCl + 2 HO = S_2 O_2 + 2 H ЄCl + 2 S$), in Chlorwasserstoffsäure, niederfallenden Schwefel und unterschweflige Säure, welche letztere dann sofort wieder in schweflige Säure und Schwefel zerfällt (Thomson). Zugleich entsteht auch, nach Buchholz und H. Rose, etwas Schwefelsäure, selbst wenn der Chlorschwefel viel überschüssigen Schwefel enthält. Da das Schwefelsuperchlorür, $SЄCl_2$, wie es in Verbindung von Chlormetallen erhalten wird, durch Wasser ebenfalls in unterschweflige Säure und Schwefelsäure zerlegt wird, so könnte das Schwefelchlorür, nach H. Rose, möglicherweise eine Verbindung von Superchlorür mit 3 Aeq. Schwefel sein = $S ЄCl_2 + S_3$.

Das Schwefelchlorür löst sich in Schwefelkohlenstoff, Alkohol und Aether, in den beiden letzteren jedoch nicht unzersetzt. Phosphor entzieht der Verbindung das Chlor, wobei eine mässige Tem-

peraturerhöhung stattfindet; bei der Destillation geht Dreifach-Chlorphosphor über, während Schwefel zurückbleibt (Gaultier de Claubry). Durch Schwefelwasserstoff wird der Halbchlorschwefel ebenfalls zersetzt, unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure und Abscheidung von Schwefel. — Grobgepulvertes Arsen oder Antimon erhitzen sich, in einer tubulirten Retorte mit Schwefelchlorür übergossen, nach wenigen Augenblicken bis zum Sieden des letzteren, sodass ein grosser Theil unverändert überdestillisirt. Wird dieses erste Destillat zurückgegossen und unterwirft man das Ganze einer nochmaligen Destillation, so erhält man in der Vorlage vollkommen reines Arsenchlorür oder Antimonchlorür, während im Rückstande Schwefelmetall bleibt. Auripigment und Realgar, selbst im geschmolzenen Zustande, sowie schwarzes Schwefelantimon wirken mit gleicher Heftigkeit. Die heftigste Einwirkung auf das Schwefelchlorür übt Zinnfeile aus; auf Zinnsulfid dagegen wirkt es nicht zersetzend; auf Zink, Eisen, Nickel und Kupfer zeigt es nur geringe und langsame Einwirkung (Stümcke [1]). — Leitet man den Dampf des Schwefelchlorürs mit Schwefelsäuredämpfen durch eine glühende Röhre, so erhält man als Zersetzungsproducte Schwefel, schweflige Säure, Schwefelwasserstoffgas, Chlorwasserstoffgas und freies Chlor (Brault und Poggiale). — Lässt man den Dampf des Schwefelchlorürs mit Ammoniakgas in einer Glaskugel zusammentreten, so erhält man, nach Martens, Schwefelchlorür-Ammoniak (*Chlorsulfite d'ammoniaque*), $2\,H_3N + S_2Cl$, als hellgelbes Liquidum, welches sich an der Luft längere Zeit unzersetzt erhält, sich in absolutem Alkohol ohne Zersetzung löst, mit Wasser zusammengebracht aber allmälig in Salmiak, unterschwefligsaures Ammoniumoxyd und Schwefel zerfällt. Nach Fordos und Gélis existirt jedoch diese Verbindung nicht, sondern es bilden sich Verbindungen von Schwefelchlorür mit Schwefelstickstoff, analog denen, welche bei der Einwirkung von Ammoniak auf das sogenannte Schwefelchlorid entstehen. — Das Schwefelchlorür wird mit Schwefelkohlenstoff gemischt zum Vulcanisiren des Cautschuks auf kaltem Wege angewendet (s. unter Cautschuck).

Schwefelchlorid.

Syn. Einfach-Chlorschwefel, *Deutochlorure de soufre*. Zusammensetzung: SCl oder S_2Cl_2. Diese Verbindung entsteht, nach Davy, bei fortgesetzter Einwirkung von Chlor auf Schwefelchlorür. Dumas und Marchand haben die Bedingungen näher ermittelt, unter welchen man dieselbe rein erhält. Carius hat sie weiter untersucht. Zur Darstellung des Schwefelchlorids leitet man mehrere Tage lang einen mässigen Strom von trockenem Chlorgas durch Schwefelchlorür, welches sich in einer tubulirten Retorte befindet, die mit einer gleichfalls tubulirten Vorlage in Verbindung steht. Die Retorte muss stets mit Chlorgas angefüllt sein und der ganze Apparat im Dunkeln stehen, da das Licht zersetzend auf das Chlorid wirkt. Die Farbe des Chlorürs wird nach und nach tiefer roth und das Volumen der Flüssigkeit vermehrt sich beträchtlich. Ein sicheres Kennzeichen für die vollständige Umwandlung des Chlorürs in Chlorid ist nicht bekannt.

Das Schwefelchlorid ist ein dunkelbraunrothes, dünnflüssiges Li-

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. LXXIII, S. 374.

quidum von 1,620 specif. Gewicht. Es raucht beständig, entwickelt Chlorgas und riecht wie Chlor und Schwefelchlorür, besitzt einen sauren, heissen und bitteren Geschmack und röthet, nach Martens, trockenes Lackmuspapier. Bei 50° C. fängt es an, unter der Erscheinung des Siedens Chlorgas auszustossen, und der Siedepunkt steigt, nach Marchand, bis über 64° C. Dumas fand denselben constant bei 64° C. Destillirt man es aus einem Wasserbade und leitet durch die Retorte fortwährend einen starken Strom von Chlorgas, so erhält man als Destillat wiederum Chlorid, welches bei 64° C. einen fast constanten Siedepunkt zeigt. Die Dampfdichte beträgt 3,7 (Dumas) (1/2 [oder 1/6] Vol. Schwefelgas = 1,10 + 1 Vol. Chlorgas = 2,45 giebt 3,35 specif. Gewicht). Das Schwefelchlorid wird bei — 30° C. noch nicht fest. Mit Wasser zersetzt es sich, und bildet Salzsäure und unterschweflige Säure, die schnell in Schwefel und schweflige Säure zerfällt; mit Weingeist und Aether braust es heftig auf. Lässt man ein Stück Kalium in Schwefelchlorid fallen, so verpufft das Ganze bisweilen mit rothem Licht unter Zertrümmerung des Glasgefässes. Leitet man seine Dämpfe über glühende Eisen- oder Kupferfeile, so entsteht unter Feuererscheinung Chlor- und Schwefelmetall. Durch Salpetersäure wird der Einfach-Chlorschwefel in Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure verwandelt.

Arsensuperchlorür-Schwefelchlorid: $As€l_3 + 3 S Cl$. Entsteht, nach H. Rose[1]), bei der Einwirkung von trockenem Chlorgas auf Dreifach-Schwefelarsen. Die Verbindung stellt eine braune Flüssigkeit dar, welche von Wasser in Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure, unterschweflige Säure und arsenige Säure zerlegt wird.

Nach Carius ist das Schwefelchlorid keine selbständige chemische Verbindung, sondern ein blosses Gemenge von Schwefelchlorür und Schwefelsuperchlorür. Bei der fractionirten Destillation des bei 0° mit Chlor gesättigten Chlorschwefels, wobei die Vorlage durch Eis abgekühlt und durch Anfügen eines Trockenrohres vor dem Zutritt der Feuchtigkeit geschützt ist, geht anfangs, während die Flüssigkeit in ununterbrochenem gelinden Sieden erhalten wird, ein dunkelgefärbtes Gas über, welches mit Wasser geschüttelt eine von Schwefel getrübte Lösung von Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und freiem Chlor giebt. Sobald die Temperatur bis 20° C. gestiegen ist, hört diese Gasentwickelung fast ganz auf und es destillirt unter fortwährendem Steigen des Siedepunktes eine braune Flüssigkeit über. Der Siedepunkt bleibt nicht, wie Marchand angiebt, auf 78° C. angekommen, hier constant, sondern steigt fortwährend, bis die letzten Antheile constant bei 138° bis 139° C. sieden, und die immer heller werdende Farbe des Destillats nun in die dunkelgelbe des Halbchlorschwefels übergegangen ist. Der zwischen 20° und 30° C. übergegangene Theil des ersten Destillats zeigt wiederum das bereits beschriebene Verhalten. Wenn man ferner durch den Einfach-Chlorschwefel, bei einer allmälig erhöhten aber stets unterhalb des Siedepunktes bleibenden Temperatur einen langsamen Strom trockener Luft leitet, so verwandelt sich derselbe schon nach einigen Stunden in eine gelbe Flüssigkeit, mit allen Eigenschaften des Halbchlorschwefels. Bei Einwirkung auf Salze zerfällt er stets unter Bildung von Halbchlorschwefel, und die Einwirkung hört auf, sobald nur noch letztere Verbindung vorhanden ist, insofern natürlich nicht die Temperatur überschrit-

[1]) Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. XCII, S. 536.

ten wurde, jenseits welcher auch der Halbchlorschwefel in Umsetzung eintritt (Carius).

Da bei den erwähnten, sowie allen übrigen Versuchen über die Einwirkung des Einfach-Chlorschwefels weder freies Chlorgas auftritt, noch auch Substitutionsproducte entstehen, so hält Carius das Schwefelchlorid nicht sowohl für ein Gemenge von Schwefelchlorür, $S_2 Cl$, und freiem Chlorgas, sondern für ein Gemenge von $S_2 Cl$, mit einem der schwefligen Säure entsprechenden Doppelt-Chlorschwefel $S Cl_2$.

Was die Einwirkung des Chlorschwefels, des Einfach-Chlorschwefels, sowie des Halb-Chlorschwefels auf verschiedene organische Substanzen betrifft, so haben die Arbeiten von Heintz [1]), Carius [2]), Carius und E. Fries [3]) zu nachfolgenden Resultaten geführt. Lässt man Einfach-Chlorschwefel auf wasserfreies essigsaures Natron und benzoësaures Natron einwirken, so entstehen nach den übereinstimmenden Resultaten von Heintz und Carius im ersten Falle wasserfreie Essigsäure neben schwefelsaurem Natron und Chlornatrium, im letzteren Falle Chlorbenzoyl, Halbchlorschwefel, schwefelsaures Natron und Chlornatrium. Der Halb-Chlorschwefel verhält sich gegen benzoësaures Natron im Wesentlichen ebenso (Carius).

Nach Carius, der den braunen Chlorschwefel als eine Mischung von Schwefelsuperchlorür und Schwefelchlorür ansieht, ist dessen Einwirkung auf Salze oder Säurehydrate, wie z. B. des Benzoësäurehydrats folgende.

$$\underbrace{S_2 Cl_4}_{\text{Schwefelsuperchlorür}} + RO . C_{14} H_5 O_3 = C_{14} H_5 O_2 . Cl + R Cl + \underbrace{S_2 O_2 Cl_2}_{\text{Chlorthionyl.}}$$

$$S_2 Cl_4 + 2 (HO . C_{14} H_5 O_3) = 2 (C_{14} H_5 O_2 Cl) + 2 H Cl + \underbrace{S_2 O_4}_{\text{Schweflige Säure.}}$$

Im ersten Falle wird das Auftreten des Chlorthionyls durch die Bildung secundärer Producte meistens verdeckt, wie z. B. durch das Auftreten von schwefliger Säure oder schwefelsaurer Salze.

Den Halb-Chlorschwefel betrachtet Carius als $S_4 Cl_2$, und erklärt seine Einwirkung auf die Salze oder Hydrate der einbasischen Säuren durch die Gleichung:

$$2 S_4 Cl_2 + 2 RO . C_{14} H_5 O_3 = 2 (C_{14} H_5 O_2 S) + 2 RS + 2 (S_2 O_2 Cl_2).$$

Das Chlorthionyl wirkt dann seinerseits sofort auf die Schwefelverbindungen ein nach der Gleichung:

$$2 (C_{14} H_5 O_2 S_2) + 2 RS + 2 (S_2 O_2 Cl_2) = 2 (C_{14} H_5 O_2 Cl) + 2 R Cl + S_2 O_4 + 6 S.$$

Lässt man den braunen Chlorschwefel auf wasserfreien Alkohol einwirken, so erhält man als Zersetzungsproducte Chlorwasserstoffsäure, schweflige Säure, Chloräthyl, Chlorthionyl und Halb-Chlorschwefel; nach Carius ist die Zersetzung folgende.

$$S_2 Cl_4 + C_4 H_6 O_2 = H Cl + S_2 O_2 Cl_2 + C_4 H_5 Cl \text{ und}$$
$$S_2 O_2 Cl_2 + C_4 H_6 O_2 = H Cl + S_2 O_4 + C_4 H_5 Cl.$$

Der Halb-Chlorschwefel wirkt bei gewöhnlicher Temperatur etwas weniger heftig, unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure, schwef-

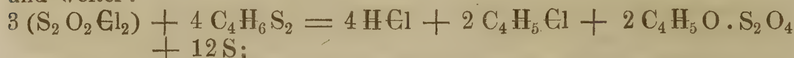
[1]) Annal. d. Chem. n. Pharm. Bd. C, S. 370. — [2]) Ebendas. Bd. CVI, S. 291. [3]) Ebendas. Bd. CIX, S. 1.

liger Säure, Chloräthyl, Chlorthionyl, schwefligsaurem Aethyloxyd, geringen Mengen von Mercaptan, vielleicht äthyloxydschwefliger Säure und Abscheidung von Schwefel:

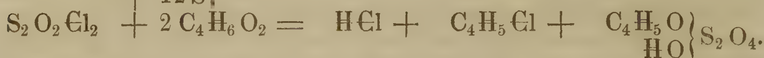


$$S_4Cl_2 + C_4H_6O_2 = S_2O_2Cl_2 + C_4H_6S_2$$

und weiter:



$$3\,(S_2O_2Cl_2) + 4\,C_4H_6S_2 = 4\,HCl + 2\,C_4H_5Cl + 2\,C_4H_5O\,.\,S_2O_4 + 12\,S;$$



$$S_2O_2Cl_2 + 2\,C_4H_6O_2 = HCl + C_4H_5Cl + \left.\begin{matrix}C_4H_5O\\ HO\end{matrix}\right\}S_2O_4.$$

Die Einwirkung der beiden Chlorschwefel auf Amylalkohol ist, nach Carius und Fries, im Wesentlichen dieselbe, wie bei dem Aethylalkohol. Es bilden sich namentlich im letzten Falle auch hier wieder Chloramyl und schwefligsaures Amyloxyd, nebst geringen Mengen von Amyl-Mercaptan.

Schwefelsesquichlorür.

Zusammensetzung: S_4Cl_3 oder $S_2Cl + 2\,SCl$. Diese intermediäre Verbindung soll, nach Marchand, entstehen, wenn man Schwefelchlorid längere Zeit erwärmt, oder so oft der wiederholten Destillation unterwirft, als noch Chlor entweicht und bis der Siedepunkt constant bei 78° C. bleibt. Nach den Untersuchungen von Carius existirt jedoch eine solche Verbindung nicht.

Schwefelsuperchlorür.

Syn. Doppelt-Chlorschwefel. Zusammensetzung: SCl_2. Dieses Chlorid ist zwar im freien Zustande noch nicht dargestellt, indessen hat H. Rose mehrere Verbindungen desselben mit Metallchloriden kennen gelehrt (s. unten). Auf Zusatz von Wasser entsteht Salzsäure, Schwefelsäure und unterschweflige Säure, welche Letztere weiter in Schwefel und schweflige Säure zerfällt. — Carius ist geneigt, diese Verbindung als einen Gemengtheil des sogenannten Schwefelchlorids zu betrachten. — An der Existenz dieser Verbindung ist um so weniger zu zweifeln, als das correspondirende Oxychlorid sowohl, als auch die diesem Chlorid entsprechende Selenverbindung, $SeCl_2$, bekannt sind.

Die Verbindungen dieses Chlorürs mit Chlormetallen erhält man meistens, indem man Chlorgas über die betreffenden Metallchloride leitet.

1. Aluminiumchlorid-Schwefelsuperchlorür: $Al_2Cl_3 + SCl_2$. Diese von R. Weber[1]) dargestellte Verbindung wird erhalten, wenn man eine Mischung von reinem Chloraluminium und Schwefelchlorür (S_2Cl) gelinde erwärmt, wobei sich eine dunkelrothe dickflüssige Masse bildet, und über diese letztere bei etwas erhöhter Temperatur einen Strom von trockenem Chlorgase leitet. Während dieser Einwirkung färbt sich die Masse, unter Verdampfen von Chlorschwefel heller und geht allmälig in eine gelbliche ölartige Flüssigkeit über, welche krystallinisch erstarrt und die obige Zusammensetzung zeigt. Diese Verbindung lässt sich in einer verschlossenen, zweischenkligen Glasröhre destilliren und zersetzt sich, in Berührung mit

---

[1]) Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. CIV, S. 421; Chem. Centralbl. f. 1858, S. 730; Jahresber. v. Kopp u. Will f. 1858, S. 139.

Wasser, unter starkem Erwärmen, in freien Schwefel, Thonerde, Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure und unterschweflige Säure. In Berührührung mit Schwefel zerfliesst dieselbe, besonders bei gelindem Erwärmen, zu einer tiefrothen Flüssigkeit, unter gleichzeitiger Bildung von Chlorschwefel (R. Weber).

2. Antimonperchlorid mit Schwefelperchlorür oder Zweifach-Chlorschwefel mit Fünffach-Chlorantimon: $SbCl_5 + 3\,SCl_2$. Diese Verbindung entsteht, nach H. Rose[1]), wenn man graues Schwefelantimon in einem Strome von Chlorgas gelinde an einer Stelle erwärmt. Zuerst entsteht hierbei eine braune Flüssigkeit, welche durch Aufnahme einer weiteren Menge von Chlor in ein weisses Pulver von obiger Zusammensetzung übergeht. Dasselbe zeigt keine krystallinische Structur, schmilzt beim Erhitzen und zersetzt sich dabei in Chlorschwefel und freies Chlor, welche entweichen, und Dreifach-Chlorantimon, welches zurückbleibt. In verdünnter Salpetersäure löst sich die Verbindung, unter Entwickelung von Untersalpetersäure, und zerfällt, in Berührung mit Wasser, in Chlorwasserstoffsäure, Antimonsäure, Schwefelsäure und unterschweflige Säure. Ammoniakgas wird von derselben in ziemlicher Menge absorbirt.

3. Titanchlorid mit Schwefelsuperchlorür. Diese Verbindung, welche keine constante Zusammensetzung zu haben, und auf 1 Aeq. Titanchlorid weniger als ein 1 Aeq. Schwefelsuperchlorür zu enthalten scheint, entsteht, nach H. Rose[2]), wenn man beide Chloride zusammen mischt oder einen Strom von trockenem Chlorgas über Titanbisulfuret leitet. Im ersten Falle erhält man in der Kälte schöne, grosse, gelbe Krystalle, im anderen Falle bloss eine krystallinische gelbe Masse. Die Verbindung schmilzt beim Erkalten krystallinisch und sublimirt unzersetzt. An der Luft zerfliesst dieselbe rasch.

4. Zinnchlorid mit Schwefelsuperchlorür: $SnCl_2 + 2\,SCl_2$. Von H. Rose[3]) dargestellt. Diese Verbindung entsteht bei der Einwirkung von Chlorgas auf Zinnsulfid. Zur Darstellung derselben leitet man über Zinnsulfid (Mussivgold), welches sich in einer Kugelröhre befindet, bei gewöhnlicher Temperatur einen Strom von trockenem Chlorgas. Die anfänglich gebildete braune Flüssigkeit erstarrt allmälig zu schönen gelben Krystallen. Durch gelindes Erwärmen lässt sich die Verbindung mit Hülfe des Chlorstromes in die neben der Kugel etwas erweiterte Glasröhre treiben. Nachdem das Chlorgas durch einen trockenen Luftstrom ausgetrieben ist, schmilzt man die Röhre an beiden Enden zu. Die schönen grossen Krystalle rauchen stark an der Luft, sind schmelzbar und unzersetzt sublimirbar, lösen sich in verdünnter Salpetersäure allmälig vollständig unter Entwickelung salpetriger Dämpfe auf und liefern dabei Zinnoxyd und Schwefelsäure. Mit Wasser giebt diese Verbindung eine sauer reagirende durch ausgeschiedenen Schwefel milchige Flüssigkeit. Die Krystalle absorbiren trockenes Ammoniakgas unter bedeutender Wärmeentwickelung und verwandeln sich in eine gelbbraune Masse, welche bei Behandlung mit Wasser Zinnoxyd und Schwefel in Form von weissen Flocken zurücklässt.

---

[1]) Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. XLII, S. 532. — [2]) Ebendas. S. 527.
[3]) Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. XLII, S. 517.

Verwandlung der Schwefelchloride.

1. Durch Schwefelsäure. Leitet man in Schwefelchlorür, welches sich in einem durch eine Kältemischung abgekühlten Gefässe befindet, so lange Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure, bis diese sich unverändert condensiren, so entsteht eine flüssige Verbindung des Chlorürs mit Schwefelsäure: $S_2 Cl . 5 SO_3$, schwefelsaures Schwefelchlorür. Sobald man das Gefäss aus der Kältemischung entfernt, findet eine lebhafte Entwickelung von schwefliger Säure statt, und bei einer Temperatur von 10° C. scheint die Flüssigkeit in Folge davon zu sieden. Beim gelinden Erwärmen in einer Retorte entweicht zuerst die schweflige Säure vollständig, dann geht der etwa noch unveränderte Chlorschwefel oder die überschüssige Schwefelsäure über, und zuletzt, wenn der Siedepunkt bis auf 145° C. gestiegen ist, erhält man ein Destillat von der Zusammensetzung $S_2 O_5 Cl$ [1]); die Verbindung $S_7 O_{15} Cl$ zerfällt in $S_2 O_5 Cl$ und $5 SO_2$. Man kann diesen Körper betrachten als Chlorschwefelsäure, $S_2O_4 . OCl$, oder als eine Verbindung von Schwefelsäure mit Chlorschwefelsäure $SO_3 + \left.\begin{matrix} SO_2 \\ Cl \end{matrix}\right\}$, oder $S_2 O_5 Cl$; wenn man, nach Berzelius, die Formel verdreifacht, als eine Verbindung von 1 Aeq. Schwefelsuperchlorid mit 5 Aeq. Schwefelsäure, als fünffach-schwefelsaures Schwefelsuperchlorid, Schwefelquinquacichlorid oder Schwefelquinquacisuperchlorid, $S Cl_3 . 5 SO_3$. Durch wiederholte Rectification befreit man dieselbe von Chlorschwefel und freier Schwefelsäure. Aus dem Destillate, welches zwischen 100° und 145° C. übergeht, kann auch noch etwas von dieser Verbindung gewonnen werden (H. Rose). Diese Verbindung entsteht auch bei der Destillation des Chlorürs mit Nordhäuser Schwefelsäure; man vermischt das Chlorür mit dem 20- bis 30fachen Volumen der letzteren und destillirt nach einiger Zeit bei gelindem Feuer, wobei zuerst eine heftige Entwickelung von schwefliger Säure stattfindet, dann der überschüssige Chlorschwefel und zuletzt obige Verbindung abdestillirt, während Schwefelsäurehydrat in der Retorte zurückbleibt. Durch wiederholte Rectification erhält man das Product rein (H. Rose).

Nach Williamson ist diese Verbindung wahrscheinlich identisch mit dem von ihm als Chlorwasserstoff-Schwefelsäure beschriebenen Körper (s. d. unter Schwefelsäure, Abkömmlinge).

Das schwefelsaure Schwefelsuperchlorid ist eine ölartige, farblose Flüssigkeit von 1,818 specif. Gewicht bei 16° C., siedet bei 145° C. und lässt sich unverändert destilliren. Es riecht eigenthümlich, nicht nach schwefliger Säure; in Wasser sinkt es zu Boden, löst sich aber nach einiger Zeit auf unter Zersetzung in 1 Aeq. Chlorwasserstoffsäure und 2 Aeq. Schwefelsäure (H. Rose). — Trockenes Ammoniakgas veranlasst bei seiner Einwirkung die Bildung von Sulfat-Ammon (s. unter Sulfaminsäure).

2. Durch Chlor. Bringt man einige Tropfen mit Chlorgas gesättigtes Schwefelchlorür oder sogenanntes Schwefelchlorid in eine unvollkommen ausgetrocknete Flasche, worin sich etwas feuchtes Chlor befindet, so überziehen sich die Wandungen des Gefässes im Innern mit

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIV, S. 291; Bd. XLVI, S. 167 u. Bd. LII, S. 69.

farblosen, durchsichtigen Krystallen; zuviel Feuchtigkeit zerstört jedoch die Verbindung. Marchand hielt diese Krystalle früher für festes Schwefelchlorid. Die Untersuchungen von Millon [1]) haben jedoch dargethan, dass diese Verbindung sauerstoffhaltig ist und die Zusammensetzung $S_2O_3Cl_2$ besitzt. Sie liesse sich etwa als Chlorunterschwefelsäure, $S_2O_3Cl_2$, oder als $SCl_2 \cdot SO_3$, betrachten. Zur Darstellung grösserer Mengen bringt man, nach Millon, in einem 4 bis 5 Liter fassenden, mit feuchtem Chlorgas gefüllten Kolben 20 bis 30 Grm. Chlorschwefel, welche man vorher mit Chlor vollständig gesättigt hat, und giebt alsdann noch 2 bis 3 Grm. Wasser hinzu. Man schüttelt um und kühlt das Gefäss 4 bis 5 Stunden lang mit einer Kältemischung aus Kochsalz und Eis ab. Wenn unter Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure das Chlorgas verschwunden ist, füllt man den Kolben aufs Neue mit feuchtem Chlor, bringt wieder in die Kältemischung, und wiederholt diese Operation so oft, bis der Chlorschwefel ganz oder doch zum grössten Theile in eine krystallinische Masse verwandelt ist. Um diese Krystallmasse möglichst von anhängendem Chlorschwefel und etwas Schwefelsäure zu befreien, muss man 10 bis 12 Stunden lang einen Strom von trockenem Chlorgas darüber leiten, während man die Verbindung mittelst glühender Kohlen von einer Wand des Gefässes auf die andere sublimirt. Diese Krystalle zersetzen sich in Berührung mit Wasser, Alkohol und schwachen Säuren augenblicklich mit der grössten Heftigkeit und unter lebhaftem Zischen. Beim längeren Aufbewahren in geschlossenen Gefässen erleiden sie mit der Zeit eine eigenthümliche Umwandlung, ohne jedoch ihre Zusammensetzung zu ändern; sie erweichen allmälig und sind nach einigen Monaten in eine farblose Flüssigkeit verwandelt, welche noch nicht bei — 80° C. erstarrt, beim Zusammentreffen der obengenannten Flüssigkeiten nicht mehr zischt, in Wasser zu Boden sinkt und sich ganz allmälig in Schwefelsäure, schweflige Säure und Chlorwasserstoffsäure zersetzt.

3. Durch Ammoniak. Nach den Untersuchungen von Martens und Soubeiran nahm man an, dass bei der Einwirkung von Ammoniak auf das sogenannte Schwefelchlorid unter Vermeidung einer beträchtlichen Temperaturerhöhung einfach nur eine Verbindung aus beiden Substanzen entstehe, und zwar je nach der Menge des zugeführten Ammoniaks zuerst die Verbindung $SCl + H_3N$ (*Chlorure de soufre ammoniacal*) und dann die Verbindung $SCl + 2H_3N$ (*Chlorure de soufre bi-ammoniacal*), aus welcher letzteren durch kaltes Wasser Schwefelstickstoff abgeschieden werde. Die neueren Untersuchungen von Fordos und Gélis [2]) zeigen jedoch, dass jene obengenannten Verbindungen gar nicht existiren, und dass bei dieser Einwirkung sich gleich anfangs Gemenge von Verbindungen des Chlorschwefels mit Schwefelstickstoff bilden. Das Endresultat der Einwirkung des Ammoniaks sowohl auf das sogenannte Schwefelchlorid als auch auf Schwefelchlorür ist in allen Fällen die Bildung von Schwefelstickstoff (NS_2) Chlorammonium und freiem Schwefel.

Lässt man in ein Glasgefäss von etwa 15 Liter Inhalt, in dessen Mitte sich eine kleine Glasschale befindet, welche zur Aufnahme des

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXIX, p. 237; Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. LXXVI, S. 235. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXII, p. 408; Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. LXXX, S. 263.

Chlorschwefels bestimmt ist, durch eine bis auf den Boden reichende Glasröhre trockenes Ammoniakgas eintreten, so beobachtet man, je nach der Schnelligkeit, womit das Gas eintritt, verschiedene Erscheinungen. Tritt das Gas in raschem Strome ein, so findet eine lebhafte Reaction statt, und in Folge der Wärmeentwickelung verflüchtigt sich ein grosser Theil des Chlorschwefels. Letzterer, welcher mit einem verhältnissmässig grossen Ueberschusse von Ammoniakgas in Berührung ist, nimmt eine dunkelrothe, dem Brom ähnliche Farbe an und scheidet eine Menge kleiner orangegelber Krystalle ($S Cl + N S_2$, *Chlorosulfate sulfo-azotique*) ab, während sich gleichzeitig das Gefäss mit verschieden gefärbten Dämpfen erfüllt. Lässt man dagegen das Ammoniakgas in langsamem Strome eintreten, so entstehen zu Anfang weissliche oder schwach gefärbte Dämpfe, welche an den kälteren Theilen sublimiren und fast reiner Salmiak sind; zu gleicher Zeit beobachtet man die Bildung eines rothen oder, wenn der Chlorschwefel mit Schwefel gesättigt ist, eines braunen Körpers. Ersterer hat die Zusammensetzung $S Cl + 2 N S_2$ (*Chlorosulfate bisulfo-azotique*), letzterer ist $S_2 Cl + 2 N S_2$.

Auf eine Lösung des sogenannten Schwefelchlorids in Schwefelkohlenstoff wirkt das Ammoniak ebenso, nur lassen sich hierbei die einzelnen Phasen der Reaction besser beobachten. Anfangs bilden sich mitten in der Flüssigkeit fast farblose Flocken von Chlorammonium, die röthlichgelbe Farbe der Flüssigkeit wird merklich dunkler, und sehr bald scheidet sich die gelbe Verbindung $S Cl + N S_2$ aus. Zuletzt setzt sich dann die cochenillerothe Verbindung $S Cl + 2 N S_2$ ab. Mit der Bildung dieser Verbindungen ist jedoch die Einwirkung des Ammoniaks noch nicht beendigt, indem die rothe und gelbe Farbe alsbald in Chocoladebraun übergeht und Schwefel sich abscheidet. Der letztere verbindet sich sofort mit dem überschüssigen Schwefelchlorid zu der braunen Verbindung $S_2 Cl + 2 N S_2$ (Fordos und Gélis).

Bei weiterschreitender, aber sehr langsamer Einwirkung von Ammoniak entsteht alsdann der citrongelbe Körper, welchen man früher als Chlorschwefelammoniak betrachtete. Derselbe ist, nach Fordos und Gélis, ein Gemenge verschiedener Substanzen, zu deren Trennung sich Schwefelkohlenstoff am besten eignet. Durch Behandlung mit geringen Mengen von Schwefelkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur wird demselben in Octaëdern krystallisirender Schwefel und etwas Schwefelstickstoff entzogen; siedender Schwefelkohlenstoff entzieht demselben grössere Mengen Schwefelstickstoff und lässt einen hauptsächlich aus Chlorammonium bestehenden Rückstand. Könnte man bei dieser Operation jede Temperaturerhöhung sowie jede Zersetzung durch Feuchtigkeit vermeiden, so würden Schwefel, Schwefelstickstoff und Chlorammonium die einzigen Bestandtheile dieses Gemenges sein. Da das Vermeiden der genannten Einflüsse nicht wohl möglich ist, so entstehen auch immer noch secundäre Zersetzungsproducte, welche in dem in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Theile neben dem Salmiak enthalten sind. Behandelt man diesen Rückstand mit Wasser, so bleibt Schwefel in der in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Modification zurück, während in der Lösung neben dem Chlorammonium noch eine beträchtliche Menge Schwefel, wahrscheinlich in Form der von H. Rose untersuchten, leicht zersetzbaren Verbindung $H_3 N . 2 S O_2$ zurückbleibt (Fordos und Gélis). *Gr.*

Schwefelchlorkohlenstoff, Zersetzungsprodukt des Kohlensulfids durch Chlor (s. unter Kohlensulfid Bd. IV, S. 529).

Schwefelchyaziksäure, ein nicht gebräuchlicher, aus den Anfangsbuchstaben, der Wörter, *Carbo*, *Hydrogenium* und *Azot* gebildeter Name für Schwefelcyanwasserstoff.

Schwefelcyan, Sulfocyan, Rhodan. Das Radical, C_2NS_2 oder CyS_2 im Schwefelcyanwasserstoff und in den Schwefelcyanmetallen, bis jetzt noch nicht isolirt, zeigt in seinem chemischen Charakter grosse Uebereinstimmung mit dem Cyan, es verbindet sich mit Metallen zu Schwefelcyanmetallen und mit Wasserstoff zu Schwefelcyanwasserstoffsäure. Liebig nennt das Radical Schwefelcyan, weil es die Elemente von Cyan und Schwefel enthält; Berzelius gab ihm den Namen Rhodan wegen seiner Eigenschaft, mit Eisen eine sehr charakteristische blutroth gefärbte auflösliche Verbindung einzugehen, in Folge welcher die Schwefelcyanwasserstoffsäure und die löslichen Schwefelcyanmetalle durch Eisenoxydsalzlösung blutroth gefärbt werden. Die Versuche, es rein aus seinen Verbindungen abzuscheiden, sind noch nicht gelungen, durch Zersetzung der Rhodanüre erhaltene und früher als das Radical Schwefelcyan angesehene Körper (s. d. folgd. Art.) ist nach neueren Untersuchungen dieser nicht.

Verbindungen von Schwefelcyan finden sich in der Natur; so z. B. enthält, nach Pettenkofer, der Speichel von Menschen und Schafen ein Schwefelcyanmetall, und das ätherische Oel von *Sinapis nigra* ist eine Verbindung von Schwefelcyan mit Allyl. *Gr.*

Schwefelcyan, sogenanntes; Pseudoschwefelcyan. Von Liebig zuerst dargestellt, ist ein Product der Einwirkung von Chlor oder Salpetersäure auf eine Lösung von Schwefelcyankalium. Dieser Körper ward früher als das Radical der Schwefelcyanüre betrachtet, nach späteren Untersuchungen ist es das nicht; seine chemische Constitution ist nicht bekannt, selbst die Zusammensetzung ist nicht mit Sicherheit ermittelt. Liebig machte zuerst die Beobachtung, dass sich beim Einleiten von Chlor in eine concentrirte Lösung von Schwefelcyankalium ein gelber Körper abscheidet, welcher Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel, im Verhältnisse von 2 : 1 : 2, also in demselben Verhältnisse wie diese Körper in dem hypothetischen Radical der Schwefelcyanwasserstoffsäure enthalten sind; man hielt denselben deshalb lange Zeit für dieses Radical selbst. Später fand jedoch Parnell[1]), dass diese für Schwefelcyan gehaltene Substanz neben den Elementen des Cyans und neben Schwefel auch noch Wasserstoff und Sauerstoff enthalte (den letzteren fand er aus dem Verlust). Versuche, welche auf Veranlassung Liebig's, von Gundlach und Bengiesser[2]) hierüber angestellt wurden, haben im Allgemeinen die Resultate Parnell's bestätigt, führten aber zugleich zu der Annahme, dass es mehrere ähnliche, jedoch in ihrer Zusammensetzung verschiedene gelbe Körper geben müsse. Die analytischen Resultate Völkel's[3]) stimmen ebenfalls mit denen Parnell's überein; ebenso fand auch Jamieson[4]) noch Wasserstoff und

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXIX, S. 198. — [2]) Ebendaselbst, S. 212. — [3]) Daselbst Bd. XLIII, S. 74. — [4]) Daselbst Bd. LIX, S. 339.

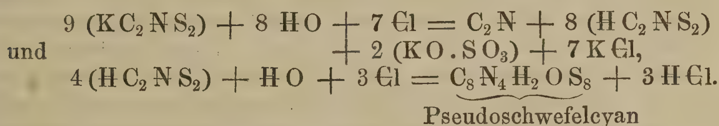
Sauerstoff, während Gerhardt und Laurent [1]) neben den Elementen des Cyans nur Schwefel und Wasserstoff fanden. Nach der neuesten Untersuhung von Völckel [2]) ist das sogenannte Schwefelcyan im ganz reinen Zustande frei von Sauerstoff. Auch Liebig hält den Sauerstoffgehalt desselben für problematisch, da bei der Destillation dieses Körpers kein sauerstoffhaltiges Product auftritt; er hält das sogenannte Schwefelcyan für ein Gemenge verschiedener Verbindungen. Parnell berechnet aus seinen Analysen die empirische Formel $C_{12} N_6 S_{12} H_3 O$, während Völckel bei seiner früheren Untersuchung $C_8 N_4 S_8 H_2 O$ vorschlägt. Jamieson fand, dass das sogenannte Schwefelcyan beim Kochen mit Wasser unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, an das Wasser etwas Schwefelcyanwasserstoffsäure nebst einer geringen Menge eines gelben, schwefelhaltigen Körpers abgiebt, während der grössere Theil des Schwefelcyans zurückbleibt. Er wiederholte diese Operation, so lange das Wasser beim Kochen noch etwas auflöste und fand das zurückbleibende gelbe Pulver nach der Formel $C_4 N_2 S_4 H_2 O$ zusammengesetzt, welche die Elemente von 1 Aeq. Schwefelcyan, 1 Aeq. Schwefelcyanwasserstoff und 1 Aeq. Wasser umfasst. Völckel fand neuerdings für das auf gleiche Weise behandelte und erhaltene Product dieselbe Formel wie Jamieson; indem er nun aber die nicht mit Wasser ausgekochte Verbindung nach völligem Trocknen in concentrirter Schwefelsäure löste, die gelbe Lösung mit Wasser fällte und die ausgeschiedenen gelben Flocken nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser und Auskochen mit absolutem Alkohol der Elementaranalyse unterwarf, gelangte er zu der Formel $C_4 N_2 H S_4$. Dieselbe weicht von der von Jamieson gefundenen nur um 1 Aeq. Wasser ab, welches der gelbe Körper hiernach bei dem Kochen mit Wasser aufnimmt. Die Formel $C_4 N_2 H S_4$ unterscheidet sich von der Formel für 2 Aeq. Schwefelcyanwasserstoff, $C_4 N_2 H_2 S_4$, nur durch ein Minus von 1 Aeq. Wasserstoff. Da nun bei dem Einleiten von Chlor in eine Auflösung von Schwefelcyankalium diese sogleich sauer wird, und sich demnach freie Schwefelcyanwasserstoffsäure bildet, so hält es Völckel für wahrscheinlich, dass das Pseudoschwefelcyan aus der Schwefelblausäure durch Wasserstoffentziehung entstehe, und sich vielleicht als eine gepaarte Verbindung des Schwefelcyanwasserstoff mit Schwefelcyan betrachten lasse: $C_2 N H S_2 . C_2 N S_2$. — Laurent und Gerhardt endlich fanden unter dem Mikroskope, dass dem fraglichen gelben Körper sehr häufig weisse Nadeln oder Schuppen beigemengt sind, und dass, wenn man das Durchleiten des Chlors durch die Lösung des Schwefelcyankaliums zu verschiedenen Zeiten unterbricht, einzelne der entstehenden Niederschläge fast frei von diesen Krystallen erhalten werden können. Aus der Analyse der von diesen Krystallen möglichst befreiten Substanz berechneten sie die Formel $C_6 N_3 S_6 H = H . C_2 N S_2 + 2 (C_2 N S_2)$.

Zur Darstellung des sogenannten Schwefelcyans leitet man in eine concentrirte Auflösung von Schwefelkalium, während man dieselbe durch kaltes Wasser beständig abkühlt, einen Strom von Chlorgas, wobei sich dasselbe unter gleichzeitiger Bildung von Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Cyanwasserstoffsäure oder Cyan als ein gelber Körper abscheidet. Treten ausser den genannten Verbindungen noch Kohlen-

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XIX, p. 99. — [2]) Annal. d. Chem. u Pharm. Bd. LXXXIX, S. 125.

säure und Ammoniak auf, so rühren diese nur von einer Verunreinigung des Schwefelcyankaliums durch cyansaures Kali her. Beim Abdampfen der von dem gelben Körper getrennten Flüssigkeit entweicht eine Menge Chlorwasserstoffsäure, während schwefelsaures Kali und Chlorkalium zurückbleiben. Ist die Auflösung des Schwefelcyankaliums sehr verdünnt, so bildet sich bei dem Einleiten von Chlor nichts von dem gelben Körper, sondern es erfolgt eine vollständige Zersetzung in Cyan, Schwefelsäure und Chlorwasserwasserstoffsäure, wie dies schon früher von Liebig beobachtet wurde. Völckel erklärt die Entstehung des sogenannten Schwefelcyans unter den angegebenen Umständen auf folgende Weise: Da der gelbe Körper Wasserstoff enthält, so muss er ein Zersetzungsproduct einer wasserstoffhaltigen Substanz, d. h. der Schwefelcyanwasserstoffsäure sein; letztere muss daher bei der Einwirkung des Chlors auf Schwefelcyankalium der Bildung des gelben Körpers vorausgehen, was indessen nur bei Gegenwart einer Säure möglich ist. Hiermit hängt nun die Bildung von Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Cyan zusammen. Zuerst wird nämlich 1 Aeq. Schwefelcyankalium durch das Chlor unter Mitwirkung des Wassers in die genannten drei Verbindungen zerlegt, und zwar so, dass sich 6 Aeq. Schwefelsäure und 6 Aeq. Chlorwasserstoffsäure bilden, welche nun ihrerseits aus einem anderen Theile des Schwefelcyankaliums Schwefelcyanwasserstoffsäure frei machen, aus welcher sich endlich, unter Einwirkung des Chlors der gelbe Körper bildet. Die erste Einwirkung des Chlors auf Schwefelcyankalium besteht in einer Entziehung des Schwefels; das übrigbleibende Cyankalium wird durch die gebildeten Säuren in Cyanwasserstoffsäure und diese wieder durch einen Ueberschuss von Chlor in Cyan zerlegt. Das Endresultat der Zersetzung wird durch folgende Schemata dargestellt:

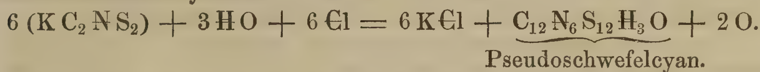


$$9\,(K C_2 N S_2) + 8\,HO + 7\,Cl = C_2N + 8\,(H C_2 N S_2) + 2\,(KO \,.\, SO_3) + 7\,KCl,$$

und

$$4\,(H C_2 N S_2) + HO + 3\,Cl = \underbrace{C_8 N_4 H_2 O S_8}_{\text{Pseudoschwefelcyan}} + 3\,HCl.$$

Parnell erklärt die Bildung des Schwefelcyans auf andere Weise; nach ihm zersetzen sich 6 Aeq. Schwefelcyankalium mit 6 Aeq. Chlor und 3 Aeq. Wasser, und geben 6 Aeq. Chlorkalium und 1 Aeq. sogenanntes Schwefelcyan:



$$6\,(K C_2 N S_2) + 3\,HO + 6\,Cl = 6\,KCl + \underbrace{C_{12} N_6 S_{12} H_3 O}_{\text{Pseudoschwefelcyan.}} + 2\,O.$$

Hiernach würden noch 2 Aeq. Sauerstoff übrig bleiben; da nun aber kein Sauerstoff hierbei frei wird, so nimmt Parnell an, dass derselbe zur Oxydation eines Theils der gebildeten Substanz in Schwefelsäure und Cyansäure verwendet würde, welche letztere aber selbst wieder in Kohlensäure und Ammoniak zerlegt werden müsste. Dieses widerspricht jedoch den Erfahrungen Völckel's, welcher ausdrücklich hervorhebt, dass sich bei Anwendung von reinem Schwefelcyankalium in der Kälte weder Kohlensäure noch Ammoniak, sondern nur Cyanwasserstoffsäure oder bei Ueberschuss von Chlor Cyan bildet.

In höherer Temperatur ist die Zersetzung der Schwefelcyanwasserstoffsäure durch Chlor bei weitem complicirter. Leitet man in eine concentrirte Lösung von Schwefelcyankalium, ohne dieselbe abzukühlen,

einen Strom von Chlorgas, so steigt die Temperatur nach und nach selbst bis zum Sieden, und nach einiger Zeit findet die Abscheidung eines gelben Körpers statt, während gleichzeitig unzersetzte Schwefelcyanwasserstoffsäure, sowie eine bedeutende Menge Kohlensäure und etwas Cyangas entweicht. Die von dem gelben Körper abfiltrirte Flüssigkeit enthält eine grosse Menge Ammoniak; beim Abdampfen derselben entweicht viel Chlorwasserstoffsäure, und im Rückstande befindet sich nach schwachem Glühen schwefelsaures Kali, zum Theil als saures Salz. Der hierbei erhaltene gelbe Körper stimmt in seinen Eigenschaften fast ganz mit dem sogenannten Schwefelcyan überein; er besitzt eine etwas hellere Farbe und wird in geringer Menge von siedendem Alkohol gelöst. Seine Zusammensetzung ist $C_8 N_4 H_3 O S_9$, und das Verhältniss von Kohlenstoff zum Schwefel nicht mehr dasselbe wie im Schwefelcyanwasserstoff. Er ist wahrscheinlich ein Gemenge des sogenannten Schwefelcyans mit einem Zersetzungsproducte der Xanthanwasserstoffsäure. Das Schwefelcyankalium erleidet dieselbe Zersetzung wie bei der Darstellung des sogenannten Schwefelcyans; aus der Schwefelcyanwasserstoffsäure bildet sich durch Einwirkung des Chlors neben dem sogenannten Schwefelcyan noch Chlorwasserstoffsäure, welche in der Wärme einen andern Antheil Schwefelcyanwasserstoffsäure in Kohlensäure, Ammoniak und Schwefelwasserstoff zerlegt, welcher letztere im *status nascens* durch das Chlor in Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure verwandelt wird. Durch die grosse Menge der durch diese Zersetzung der Schwefelcyanwasserstoffsäure entstandenen Säuren wird aber eine andere Menge Schwefelblausäure in Xanthanwasserstoffsäure und Cyanwasserstoffsäure übergeführt, und die erstere erleidet nun ihrerseits durch das Chlor eine weitere Zersetung, indem dasselbe ihr einen Theil des Wasserstoffs entzieht. Hieraus würde sich der Mehrgehalt dieses gelben Körpers an Schwefel gegen das sogenannte Schwefelcyan erklären (Völckel). — Nach Parnell entsteht das sogenannte Schwefelcyan auch durch Behandlung des Schwefelcyankaliums mit Salpetersäure, und Völckel hat gefunden, dass, wenn die Einwirkung in der Wärme stattfindet, unter Entwickelung grosser Mengen von Kohlensäure und Stickoxydgas sich eine in ihren Eigenschaften dem durch Behandlung des Schwefelcyankaliums mit Chlor in der Wärme erhaltenen gelben Körper ähnliche Verbindung abscheidet, welche er ebenfalls für ein Gemenge aus Zersetzungsproducten der Schwefelcyanwasserstoffsäure und Xanthanwasserstoffsäure hält.

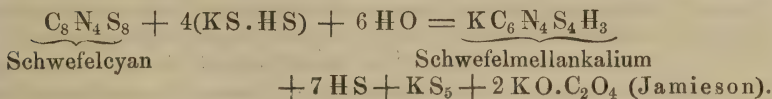
Das Pseudoschwefelcyan ist ein gelber pulveriger nicht krystallinischer Körper, welcher sich weder in Wasser noch in Alkohol oder Aether löst. Verdünnte Kalilauge löst ihn in der Kälte schwierig, in der Wärme leicht und vollständig mit intensiv rother Farbe. Am leichtesten bewirkt man diese Auflösung, wenn man die Substanz mit einer concentrirten Kalilauge zusammenreibt und dann eine grosse Menge Wasser hinzufügt. Säuren schlagen ihn aus dieser Auflösung unverändert nieder. Beim längeren Kochen dieser Lösung findet Zersetzung statt; die Farbe wird heller und Säuren fällen dann daraus einen helleren Körper, während Schwefelwasserstoff und Schwefelcyanwasserstoffsäure entweichen. Ammoniak nimmt nur wenig von dieser Verbindung auf (Völckel). Concentrirte Schwefelsäure löst das sogenannte Schwefelcyan auf und Wasser fällt es daraus wieder unverändert. Mit Kalium erwärmt liefert dasselbe Schwefelkalium, Cyankalium und

Schwefelcyankalium (Liebig). Beim Erhitzen für sich wird das sogenannte Schwefelcyankalium zersetzt, unter Entweichen von Schwefel, Schwefelcyanwasserstoffsäure, Schwefelkohlenstoff und Ammoniak, während sich im Rückstand Mellan befindet, welches in starker Glühhitze in Cyangas und Stickgas zerfällt (Liebig, Völckel).

Verwandlungen des sogenannten Schwefelcyans. Es mögen hier die beiden Säuren und deren Verbindungen abgehandelt werden, von welchen die eine, Schwefelmellanwasserstoffsäure, von Jamieson entdeckt und genauer studirt wurde, nachdem bereits Liebig schon früher erkannt hatte, dass durch Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf sogenanntes Schwefelcyan eine Lösung entsteht, aus welcher Säuren einen gelblichweissen, schleimigen Niederschlag fällen; die andere Säure, Thiocyanwasserstoffsäure, wurde von Parnell durch Einwirkung der Alkalien auf das sogenannte Schwefelcyan erhalten und ausführlich untersucht.

Schwefelmellanwasserstoff.

Schwefelmellanwasserstoffsäure. Schwefelmellonwasserstoff: $C_6N_4S_4H_4 = H(C_6N_4S_4H_3)$ oder $HS.C_6N_4S_3H_3$. Von Jamieson [1]) untersucht. Sie entsteht durch Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf das sogenannte Schwefelcyan. Zur Darstellung derselben setzt man zu einer ziemlich concentrirten siedenden Lösung von Kaliumsulfhydrat sogenanntes Schwefelcyan, bis die Flüssigkeit nichts mehr davon auflöst. Um die Lösung, welche eine bedeutende Menge von Schwefelcyankalium enthält, von einer geringen Menge eines ungelöst bleibenden braunen Körpers zu befreien, filtrirt man dieselbe, hält sie darauf 10 bis 12 Stunden im Sieden, lässt erkalten und neutralisirt alsdann mit Essigsäure. Der hierbei entstehende Niederschlag ist ein Gemenge der Schwefelmellanwasserstoffsäure mit Schwefel; ein Theil der Säure bleibt gelöst und lässt sich durch Abdampfen gewinnen. Den Niederschlag wäscht man gut mit Wasser aus und behandelt ihn in der Kälte mit wässerigem Ammoniak, welches die Säure löst und den Schwefel beinahe vollständig zurücklässt. Die filtrirte Lösung wird warm stehen gelassen, bis jede Spur von Schwefelammonium verschwunden ist, worauf man dieselbe mit Thierkohle versetzt und so lange kocht, bis auf Zusatz einer Mineralsäure ein schneeweisser Niederschlag entsteht, welcher die reine Säure darstellt. Die Entstehungsweise der Säure lässt sich in folgender Weise darstellen:



$$\underbrace{C_8N_4S_8}_{\text{Schwefelcyan}} + 4(KS.HS) + 6\,HO = \underbrace{KC_6N_4S_4H_3}_{\text{Schwefelmellankalium}}$$
$$+ 7\,HS + KS_5 + 2\,KO.C_2O_4 \text{ (Jamieson).}$$

Die Schwefelmellanwasserstoffsäure ist in kaltem Wasser kaum, und selbst in siedendem Wasser nur in geringer Menge löslich; sie scheidet sich aus dieser Lösung beim Erkalten in sehr kleinen, weissen, nadelförmigen Krystallen ab. Auch in Alkohol und Aether ist die Säure so gut wie unlöslich. Sie ist vollkommen geschmacklos, aber ihre Lösung röthet Lackmus. Beim Erhitzen entwickelt dieselbe Schwefelwasserstoffgas und Mellan bleibt zurück; diese Zersetzung beginnt schon bei 140° bis 150°C. Mit Chlorwasserstoffsäure oder

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIX, S. 341.

Schwefelsäure erhitzt, entweicht Schwefelwasserstoffgas und man erhält im Rückstande Cyanursäure. Auch beim Erhitzen mit Salpetersäure entsteht Cyanursäure (Jamieson).

Schwefelmellanverbindungen. Die Salze mit Alkalimetallen sind sämmtlich in Wasser und Alkohol löslich und krystallisiren in schönen, deutlichen Formen; auch viele der Salze mit Schwermetallen sind krystallisirbar.

Barium-Schwefelmellan, $Ba.C_6 N_4 S_4 H_3 + 5$ aq., wird am besten erhalten durch Kochen von fein gepulvertem kohlensauren Baryt mit Schwefelmellanwasserstoffsäure, bis keine Kohlensäure mehr entweicht; beim Abdampfen der filtrirten Flüssigkeit scheidet sich die Verbindung in farblosen, diamantglänzenden Krystallnadeln ab, welche sich leicht in Wasser lösen (Jamieson).

Calcium-Schwefelmellan, $Ca.C_6 N_4 S_4 H_3 + 2$ aq., wird wie das vorige Salz erhalten; es krystallisirt in farblosen, glasglänzenden klinorhomboïdischen Säulen, ähnlich den Formen des Axinits (Jamieson).

Kalium-Schwefelmellan, $K.C_6 N_4 S_4 H_3 + 3$ aq. Man erhält dasselbe durch Auflösen der Säure in ziemlich concentrirter warmer Kalilauge bis zur vollständigen Sättigung der letzteren. Die filtrirte Lösung giebt beim Erkalten eine reichliche Menge farbloser, glasglänzender Prismen des klinorhomboïdischen Systems. Das Salz löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol; bei 100°C. verliert es einen Theil seines Wassers. Das trockene Salz zerlegt sich beim stärkeren Erwärmen in Schwefelammonium und Cyanwasserstoffsäure, welche entweichen, während ein in Wasser löslicher Rückstand bleibt, aus dessen Lösung Chlorwasserstoffsäure einen nicht weiter untersuchten gallertartigen Niederschlag fällt (Jamieson).

Magnesium-Schwefelmellan, $Mg.C_6 N_4 S_4 H_3 + 6$ aq., wird wie das Bariumsalz erhalten, und krystallisirt in feinen glasglänzenden Nadeln.

Natrium-Schwefelmellan, $Na.C_6 N_4 S_4 H_3 + 3$ aq., wie das Kaliumsalz erhalten. Es krystallisirt in breiten, durchscheinenden, fettglänzenden Tafeln; bei rascher Abkühlung erhält man dasselbe in kleinen, perlmutterglänzenden Blättchen, die dem Cholsterin ähnlich sind (Jamieson).

Silber-Schwefelmellan, $Ag.C_6 N_4 S_4 H_3$, entsteht als voluminöser, weisser, flockiger Niederschlag, wenn man zu einer Lösung von Schwefelmellanwasserstoffsäure in Ammoniak salpetersaures Silberoxyd setzt. Es ist in Wasser unlöslich, schwärzt sich nicht am Lichte und verträgt eine Temperatur von 100°C. ohne zersetzt zu werden (Jamieson).

Strontium-Schwefelmellan, $Sr.C_6 N_4 S_4 H_3 + 4$ aq., wird wie das Bariumsalz bereitet, und krystallisirt in grossen, wachsglänzenden klinorhombischen Tafeln (Jamieson).

Thiocyanwasserstoff.

Thiocyanwasserstoffsäure: $C_{10} N_5 S_{12} H_6 O_2$; Parnell, der diese Verbindung zuerst darstellte, hält sie für eine vierbasische Wasserstoffsäure und schreibt demgemäss die rationelle Formel: $H_4 (C_{10} N_5 S_{12}) + 2$ aq. Zur Darstellung derselben verfährt man, nach Parnell[1]), auf folgende Art: Man digerirt 3 Thle. des sogenannten Schwefelcyans (am

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXIX, S. 203.

besten des mittelst Salpetersäure dargestellten) mit ungefähr 4 Thln. Kalihydrat und 20 bis 25 Thln. Wasser, oder auch 1 Thl. sogenanntes Schwefelcyan mit 27 bis 28 Thln. einer Kalilauge von 1,06 specif. Gewicht drei Stunden lang bei 48⁰C. und lässt das Ganze zuletzt während einer halben Stunde sieden. Hierbei löst sich alles auf, und beim Erkalten scheidet sich eine geringe Menge einer schwarzen Masse ab, welche man durch Filtriren entfernt. Versetzt man nun das Filtrat mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure, so scheidet sich ein citrongelber, häufig aber auch brauner bis schwarzer Niederschlag aus, ein Gemenge von zwei verschiedenen Substanzen; nachdem man diesen Niederschlag auf einem Filter mit kaltem Wasser bis zur völligen Entfernung des Chlorkaliums oder schwefelsauren Kalis ausgewaschen hat, löst man denselben in heissem Alkohol und erhält aus der filtrirten Lösung beim Verdampfen und Erkalten die reine Thiocyanwasserstoffsäure in Gestalt eines citrongelben, krystallinischen Pulvers (Parnell). Indessen bedürfen die Resultate dieser Untersuchung noch sehr der Bestätigung, da weder Gundlach und Bengiesser noch Völckel ein so constantes Product erhielten, wie es von Parnell dargestellt und beschrieben worden ist.

Die Säure besitzt einen stark bitteren und scharfen Geschmack, verdickt den Speichel und der Staub davon erregt Niesen. Zu ihrer Lösung bedarf sie mehr als 1000 Thle. kalten Wassers; kochendes Wasser löst 2,36 Proc., kalter Alkohol 4 Proc., kochender ungefähr 14 Proc. davon auf. Die Lösungen röthen das Lackmuspapier nach einiger Zeit. Beim Erhitzen der Thiocyanwasserstoffsäure an der Luft verbrennt der Schwefel und es bleibt eine braune Substanz zurück, welche sich in starker Hitze auch vollständig verflüchtigt; beim Erhitzen in einer Röhre entweicht Schwefel, Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff, unter Zurücklassung derselben braunen Substanz. Die Verbindung löst sich in concentrirter Schwefelsäure und wird aus dieser Lösung durch Wasser wieder unverändert niedergeschlagen; von Salpetersäure wird sie vollständig zersetzt, unter Bildung von Schwefelsäure, Kohlensäure und salpetriger Säure (Parnell).

Thiocyanmetalle, oder Thiocyanüre. Sie sind sämmtlich gelb, braun oder schwarz gefärbt und nicht krystallisirbar, und die löslichen werden theilweise beim Abdampfen der Lösung zersetzt. Die kohlensauren Alkalien werden von der Thiocyanwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzt, beim Kochen jedoch erfolgt unter Entweichen von Kohlensäure vollständige Zersetzung, indem sich die entsprechende Thiocyanverbindung bildet. Sämmtliche neutrale Thiocyanverbindungen sollen 4 Aeq. Metall enthalten $4R . C_{10}N_5S_{12}$ (Parnell).

Barium-Thiocyanür wird erhalten durch Digeriren der Säure mit Barytwasser und Entfernung des überschüssigen Baryts durch einen Strom von Kohlensäure. Die gelbe Auflösung liefert beim Verdampfen ein mit Krystallen von Barythydrat gemischtes Salz.

Blei-Thiocyanür entsteht durch Fällung von neutralem und basischessigsaurem Bleioxyd durch eine Lösung von Thiocyanwasserstoffsäure als gelber Niederschlag, welcher durch stärkere Säuren, sowie durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird, im letzteren Falle unter Abscheidung der reinen Säure. Beim Erhitzen in einer Röhre liefert er Cyansäure, Schwefel, Schwefelkohlenstoff und Schwefelblei.

Kupfer-Thiocyanür. Eine Auflösung der Thiocyanwasserstoffsäure

erzeugt in einer Kupfervitriollösung einen ocherbraunen Niederschlag, welcher durch Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure und concentrirte Schwefelsäure sowie auch durch Schwefelwasserstoff zerlegt wird unter Abscheidung der freien Säure. Durch Alkalien wird derselbe unter Bildung eines basischen Thiocyanids geschwärzt. Beim Erhitzen in einer Röhre entweicht Schwefel, Schwefelkohlenstoff und Cyansäure, unter Zurücklassung von Schwefelkupfer.

Quecksilber-Thiocyanür entsteht beim Versetzen einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, oder von Quecksilberchlorid mit der wässerigen Lösung der Säure. Der anfangs weisse Niederschlag färbt sich beim Erhitzen gelb. In seinem Verhalten in höherer Temperatur sowie gegen Alkalien stimmt er mit der Blei- und Kupferverbindung überein. — Bei Anwendung von salpetersaurem Quecksilberoxydul erhält man einen schwarzen Niederschlag.

Silber-Thiocyanür. Beim Vermischen der Auflösungen von salpetersaurem Silberoxyd und Thiocyanwasserstoffsäure entsteht ein flockiger gelber Niederschlag, welcher nach kurzer Zeit oder beim Erwärmen sogleich sich zusammenballt und dabei eine schwarze Farbe annimmt. Durch Schwefelwasserstoff wird derselbe in Thiocyanwasserstoffsäure und Schwefelsilber zerlegt; concentrirte Schwefelsäure wirkt nicht darauf ein, während man bei Umwandlung verdünnter Säure schwefelsaures Silberoxyd und die freie Säure erhält; beim Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure findet eine Entwickelung von Schwefelwasserstoff statt. — Platin- und Zinnchloridlösungen werden durch die Säure gelb gefällt.

Gr.

Schwefelcyanbisulfhydrat, syn. Hydranzothin. Zersetzungsproduct von Schwefelcyanammonium durch Eisenchlorid oder Chlor (s. unter Ammoniumsulfocyanhydrat 2. Aufl. Bd. I, S. 751).

Schwefelcyan-Doppel-Schwefelwasserstoff s. Schwefelcyanbisulfhydrat.

Schwefelcyanide, Schwefelcyanmetalle oder Rhodanmetalle zum Theil, Rhodanüre, Sulfocyanmetalle, Sulfocyanüre. Durch Neutralisiren der Schwefelcyanwasserstoffsäure mit Basen erhält man die Schwefelcyanmetalle. Die Schwefelcyan-Alkalimetalle und -Erdalkalimetalle sind sämmtlich in Wasser löslich, ertragen im trockenen Zustande und bei Abschluss der Luft eine hohe Temperatur, ohne Zersetzung zu erleiden; erhitzt man dieselben jedoch bei Luftzutritt, so verwandeln sie sich unter Entwickelung von schwefliger Säure in cyansaure und schwefelsaure Salze. In Schwefelcyanverbindungen, welche etwas freie Säure enthalten, wird durch übermangansaures Kali nur der Schwefel zu Schwefelsäure oxydirt (Hadow). Das Schwefelcyan-Kalium oder -Ammonium bildet gewöhnlich den Ausgangspunkt zur Darstellung der übrigen Schwefelcyanverbindungen, so namentlich der Sulfocyanüre der schweren Metalle, welche man durch wechselseitige Zersetzung des Schwefelcyankaliums mit Metallsalzen erhält. Sie sind zum Theil nur wenig löslich, zum Theil unlöslich in Wasser, werden in hoher Temperatur zerlegt, indem Schwefeldampf und Schwefelkohlenstoff entweichen, und ein Gemenge von Schwefelmetall und Mellon (Bd. V, S. 168), nach früheren Untersuchungen, $C_6\,N_4$,

nach neueren $C_{18}H_{13}$ [1]), zurückbleibt; bei der trockenen Destillation des Ammoniumrhodanürs entsteht ein anderes Produkt, das Melam, $C_{12}H_9N_{11}$, (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 745). Bei der Behandlung der Schwefelcyanide mit Chlor oder Salpetersäure scheidet sich ein gelber, pulveriger Körper, das sogenannte Schwefelcyan aus (s. dieses). Die löslichen Schwefelcyanmetalle zeigen mit Eisenoxydlösungen dieselbe Reaction, wie die freie Schwefelcyanwasserstoffsäure. Die einzelnen Schwefelcyanmetalle sind bei den betreffenden Metallen beschrieben. *Gr.*

Schwefelcyan-Schwefelwasserstoff s. Schwefelcyanbisulfhydrat.

Schwefelcyanwasserstoff, Schwefelcyanwasserstoffsäure, Schwefelcyansäure, Sulfocyanwasserstoffsäure, Sulfocyansäure, Rhodanwasserstoffsäure. Formel: HC_2NS_2 oder $H.CyS_2$. Völckel betrachtet dieselbe als ein dem Cyansäurehydrat $HO.CyO$ analoges Sulfid $= HS.CyS$, da er die Existenz eines eigenthümlichen Radicals, Schwefelcyan nicht annimmt. Er sucht die Constitution der Schwefelcyanwasserstoffsäure in Uebereinstimmung mit der des Cyansäurehydrats zu bringen, gestützt auf die Aehnlichkeit in dem chemischen Verhalten, welches die analogen Verbindungen beider Säuren zeigen, indem sich z. B. Cyankalium beim Schmelzen bei Gegenwart von Sauerstoff in cyansaures Kali verwandelt, dagegen bei Behandlung mit Schwefel in hoher Temperatur in Schwefelcyankalium übergeht. Andererseits macht Völckel auch auf die analogen Zersetzungsproducte der Salze beider Säuren aufmerksam; so wie nämlich die durch eine Säure aus ihren Verbindungen abgeschiedene Cyansäure in Kohlensäure und Ammoniak zerlegt wird, so wird die Schwefelcyanwasserstoffsäure durch stärkere Säuren ebenfalls in Ammoniak und unter Umständen in Schwefelkohlenstoff zersetzt. Diese Analogie des chemischen Verhaltens sucht Völckel auf folgende Weise auf die Formeln beider Säuren und ihrer Salze zu übertragen.

Schwefelcyanwasserstoffsäure C_2NHS_2
Cyansäurehydrat . . . . . . C_2NHO_2.

Dieselbe Beziehung besteht zwischen Schwefelcyankalium und cyansaurem Kali. Aendert man nun die rationellen Formeln der Schwefelcyanwasserstoffsäure und des Schwefelcyankaliums in die Formeln $HS.C_2NS$ und $KS.C_2NS$ um, d. h. betrachtet man diese Körper als Sulfosalze, als Verbindungen von Schwefelwasserstoff oder Schwefelkalium mit einem nicht isolirbaren Cyansulfür, C_2NS, so entspricht die erstere Formel der des Cyansäurehydrats, letztere der des cyansauren Kalis:

Schwefelcyanwasserstoffsäure $HS.C_2NS$; Schwefelcyankalium $KS.C_2NS$
Cyansäurehydrat . . . . $HO.C_2NO$; Cyansaures Kali $KO.C_2NO$.

Dieser Ansicht stehen jedoch einige Thatsachen entgegen, namentlich diejenige, dass Schwefelcyankupfer, Schwefelcyanblei u. s. w. vollständig durch Schwefelwasserstoff zerlegt werden, unter Bildung von Schwefelcyanwasserstoffsäure und des entsprechenden Schwefelmetalls; dass ferner das neutrale Schwefelcyanblei durch Digeriren oder Kochen mit Wasser in Schwefelcyanwasserstoffsäure und eine basische Verbindung

[1]) Liebig, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCV. S. 270.

zerfällt, und dass die freie Schwefelcyanwasserstoffsäure einen rein sauren Geruch und Geschmack besitzt. Ausserdem schmecken auch die Schwefelcyanverbindungen von Kalium, Natrium u. s. w. rein salzig und entwickeln auf Zusatz einer Säure keinen Schwefelwasserstoff.

Die wasserfreie Schwefelcyanwasserstoffsäure erhält man, nach Wöhler, durch gelindes Erhitzen von Schwefelcyanquecksilber in einem Strome von trockenem Chlorwasserstoffsäuregas oder Schwefelwasserstoffgas als farbloses in der Kälte erstarrendes ölartiges Liquidum, welches sich jedoch sehr rasch in Cyanwasserstoffsäure und Ueberschwefelblausäure zerlegt. — Die wässerige Schwefelcyanwasserstoffsäure wird erhalten durch Destillation einer concentrirten Lösung des Kaliumsalzes mit Phosphorsäure. Anstatt der Phosphorsäure kann man auch verdünnte Schwefelsäure, aber unter Vermeidung eines Ueberschusses anwenden. Nach Meitzendorf nimmt man gleiche Aequivalente Rhodankalium und Schwefelsäure, welche letztere mit dem vierfachen Gewichte Wasser verdünnt wird. Das erhaltene Destillat lässt man mehrere Tage in flachen Schalen an der Luft stehen, damit die Beimengungen, wie Cyanwasserstoffsäure, Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff, allmälig abdunsten. — Man erhält dieselbe ferner, wenn man ein unlösliches Schwefelcyanmetall, besonders Schwefelcyanquecksilber, Schwefelcyansilber oder Schwefelcyanblei, in Wasser suspendirt und durch die Flüssigkeit einen Strom von Schwefelwasserstoffgas leitet; hierbei wird Schwefelmetall gefällt, und Schwefelcyanwasserstoffsäure befindet sich in Lösung. Das neutrale Schwefelcyanblei zerfällt schon beim Digeriren mit heissem Wasser in freie Säure und eine basische Verbindung: ($Pb\,Cy\,S_2 + Pb\,O\,.\,HO$). Man kann auch die Schwefelcyanwasserstoffsäure gewinnen, wenn man das Schwefelcyanblei mit verdünnter Schwefelsäure digerirt, oder wenn man aus einer Lösung von Schwefelcyanbarium den Baryt durch Schwefelsäure genau ausfällt.

Die wässerige Schwefelcyanwasserstoffsäure ist farblos, hat einen stechenden, der Essigsäure ähnlichen Geruch, schmeckt sauer und wirkt giftig; unter 0^0 erstarrt dieselbe. Im verdünnten Zustande hält sie sich unverändert und kann unzersetzt destillirt werden; im concentrirten Zustande dagegen erleidet sie, besonders in hoher Temperatur, eine Zersetzung unter Abscheidung von Ueberschwefelblausäure und Entwickelung von Cyanwasserstoffsäure. Diese Zersetzung erfolgt noch rascher bei Einwirkung von starken Säuren; es treten jedoch in diesem Falle noch Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Ammoniak oder auch schweflige Säure als secundäre Zersetzungsproducte auf. Beim Sättigen mit Schwefelwasserstoffgas verwandelt sich die wässerige Schwefelcyanwasserstoffsäure allmälig in Schwefelkohlenstoff und Ammoniak. Chlor und Salpetersäure fällen aus der wässerigen Lösung der Säure gelbes sogenanntes Schwefelcyan. — Die Schwefelcyanwasserstoffsäure wird leicht erkannt an der rothen Färbung, welche sie in Eisenoxydsalzen hervorbringt. — Durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure wird die Schwefelcyanwasserstoffsäure in der Kälte in Ueberschwefelcyanwasserstoffsäure verwandelt (s. Art. Xanthanwasserstoffsäure). *Gr.*

Schwefelcyanwasserstoff, geschwefelter, syn. geschwefelte Schwefelblausäure oder Xanthanwasserstoff.

Schwefelcyanwasserstoff-Schwefelwasserstoff von Zeise, Schwefelwasserstoff-Urensulfid von Berzelius und Völkel, Hydrothion-Schwefelblausäure von L. Gmelin, s. unter Ammoniumsulfocyanhydrat, Zersetzung durch Säuren (2. Aufl. Bd. I, S. 750) und unter Sulfocarbaminsäure.

Schwefelelayl s. Schwefelätherin.

Schwefelerz s. Schwefelkies.

Schwefelessal, Schwefelesyl, Zersetzungsproduct der bei Einwirkung von Schwefelammonium auf Benzoylwasserstoff entstehenden Producte durch trockene Destillation (s. unter Benzoylwasserstoff, Abkömmlinge, 2. Aufl. Bd. II, Abth. 1, S. 933).

Schwefelferulyl hat man das schwefelhaltende Asa-foetida-Oel genannt, indem man den darin mit Schwefel verbundene Kohlenwasserstoff, $C_{12}H_{11}$, als Ferulyl bezeichnete (s. 2. Aufl. Bd. II, S. 337).

Schwefelfettsäuren. Die mit Schwefelsäure gepaarten Fettsäuren (s. Margarinschwefelsäure, Bd. V, S. 132; und Oleinschwefelsäure, Bd. V, S. 672.

Schwefelgeist, *Spiritus sulphuris per campanam*, alter Name einer wässerigen, durch Verbrennen von Schwefel in einer lufthaltenden Glocke über Wasser dargestellten schwefligen Säure, ein Name, den sie ihrer leichten Flüchtigkeit und ihrem starkem Geruch verdankt.

Schwefelholzsäure s. Holzschwefelsäure (s. Bd. III, S. 907).

Schwefelige Säure s. unter Schwefelsäuren II.

Schwefeljodide. Jod und Schwefel verbinden sich beim Erhitzen selbst unter Wasser und zwar unter schwacher Wärmeentwickelung. Die resultirende Verbindung S_2I ist eine schwarzgraue, strahlig krystallinische, dem Schwefelantimon ähnliche Masse, welche beim stärkeren Erhitzen zersetzt wird und schon beim Liegen an der Luft Jod verliert; sie ist in Wasser unlöslich. — Die durch Zusammenschmelzen von 1 Aeq. Jod und 1 Aeq. Schwefel erhaltene Verbindung SI riecht schwach nach Jod und ist, nach Biett, ein kräftiges Mittel gegen Hautausschläge. — Einen zinnoberrothen Jodschwefel soll man, nach Grosourdi, erhalten durch Fällen von Dreifach-Chlorjod mit Schwefelwasserstoff. *Gr.*

Schwefelkies, Pyrit, Schwefeleisen, Schwefelerz, Gelbeisenkies, Eisenkies, Büchsenstein, hexaëdrischer Eisenkies, gemeiner Schwefelkies, Zellkies, Kyrosit, *Fer sulfuré*, *Iron Pyrites.* Das tesseral krystallisirende Zweifach-Schwefeleisen, FeS_2, kommt häufig krystallisirt vor, und die Krystalle bilden am öftersten das Hexaëder und das Diakishexaëder, $\frac{\infty O_2}{2}$, beide für sich oder in

Combination mit einander, ausserdem kommen auch andere Dyakishexaëder, wie $\frac{\infty O\frac{3}{2}}{2}$ und $\frac{\infty O_3}{2}$, Trapezoidikositetraëder, $\frac{mO_n}{2}$, das Oktaëder und das Rhombendodekaëder vor, bisweilen sehr flächenreiche Combinationen; auch Zwillinge, so besonders Durchkreuzungszwillinge mit parallelen Achsensystemen, die bei Ausbildung von Diakishexaëdern durch rechtwinklige Kreuzung der Hauptkanten erkenntlich sind. Die Hexaëderflächen sind häufig einfach gestreift. Die Krystalle oft gross bis sehr klein, auf- und eingewachsen, verwachsen, kugelige traubige, nierenförmige, kolbige Gestalten, derb eingesprengt, dabei krystallinisch körnig bis dicht; als Versteinerungsmittel von Organismen. Unvollkommen spaltbar, parallel den Hexaëderflächen; Bruch muschlig bis uneben. Speisgelb, im Gegensatz zum Markasit dem orthorhombisch krystallisirenden Zweifach-Schwefeleisen mehr gelb, zuweilen bis goldgelb, oft braun, selten bunt angelaufen; metallisch glänzend undurchsichtig. Strichpulver bräunlichschwarz. Härte = 6,0 bis 6,5; spröde, specif. Gewicht = 5,0 bis 5,2, bisweilen etwas niedriger durch Beimengungen und beginnende Umwandlung. In Salpetersäure auflöslich, Schwefel ausscheidend; im Glasrohre erhitzt Schwefel und schweflige Säure gebend; vor dem Löthrohre ziemlich leicht schmelzbar zu schwarzem magnetischen Korne. Der Schwefelkies verändert sich oft, doch seltener als der Markasit durch äussere Einflüsse, und wandelt sich in wasserhaltiges Eisenoxyd um, in Pyrrhosiderit, $HO.Fe_2O_3$, oder Brauneisenerz $3HO.2Fe_2O_3$, seltener vitriolescirt er, im Gegensatze zu dem Markasit. *K.*

Schwefelkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff-Schwefelmetalle, syn. Kohlensulfid und Kohlensulfidsalze (s. Bd. IV, S. 522 u. 532).

Schwefelkohlenstoff-Schwefelmetall s. Kohlensulfidsalze, Bd. IV, S. 532.

Schwefelleber, *Hepar sulphuris*, heissen wegen der Farbe zunächst die Gemenge von Alkalimetallpolysulfuret mit unterschwefligsaurem oder schwefelsaurem Salz, welche durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit kohlensaurem Alkali dargestellt werden, deren Auflösung aber auch direct erhalten werden kann durch Kochen des wässerigen Alkalis mit Schwefel. Diese Gemenge wurden früher den Bestandtheilen nach als Schwefelalkalien bezeichnet.

Weiter bezeichnet man auch die unreinen Polysulfurete der Erdalkalimetalle als Schwefelleber, und endlich die Verbindungen von elektronegativen Sulfiden mit Alkalimetallsulfureten, so die Spiessglanzleber, *Hepar antimonii* (vergl. d. Art. Hepar 1. Aufl., Bd. III, S. 850 u. 2. Aufl. unter Antimonsulfide, Bd. II, S. 124).

Schwefelleber, flüchtige, *Hepar sulphuris volatile*, syn. für den *Liquor Beguini* (2. Aufl. Bd. I, S. 753).

Schwefelleberluft, Schwefelluft oder stinkende Schwefelluft, ältere Bezeichnungen des Schwefelwasserstoffs.

Schwefelmargarin-, Schwefelolein s. Schwefelfettsäure.

Schwefelmellon, Schwefelmellonwasserstoff, Hydrothiomellon, s. unter Schwefelcyan, sogenanntes, S. 465.

Schwefelmetalle s. unter Sulfide.

Schwefelmethylensäure, syn. Methyloxydschwefelsäure (Bd. V, S. 267).

Schwefelmilch. Präcipitirter Schwefel. Schwefelniederschlag. *Lac sulphuris*, *Sulphur praecipitatum*. Man versteht darunter den Schwefel im Zustande der feinsten Vertheilung, wie er aus den Lösungen von alkalischen Polysulfureten durch eine Säure niedergeschlagen wird. Die ersten Nachrichten über die Darstellung der Schwefelmilch rühren aus der zweiten Hälfte des achten Jahrhunderts von Geber her. Buchholz wies 1807 nach, dass dieselbe weder oxydirter noch wasserstoffhaltiger sondern nur reiner Schwefel sei.

Zur Darstellung dieses officinellen Präparates kann man die Polysulfurete von Kalium, Natrium oder Calcium benutzen, und da diese bei der Zersetzung durch Säuren eine um so grössere Menge Schwefel abscheiden, je höher die Schwefelungsstufe ist, so wird man stets die Fünffach-Schwefelmetalle zur Darstellung der Schwefelmilch wählen. Unter diesen empfiehlt sich vor allen anderen das Calciumsupersulfuret schon durch seine grössere Billigkeit, ganz besonders aber dadurch, dass es das schönste und reinste Präparat liefert. Nach Mohr übergiesst man 1 Thl. möglichst reinen frisch gebrannten Kalk auf einmal mit 6 Thln. am besten warmen Wassers, setzt zu der entstandenen Kalkmilch auf einmal $2^1/_3$ Thle. Schwefelblumen und 24 Thle. Wasser und kocht das Ganze, am besten in einem tiefen, gusseisernen Kessel, wenigstens eine Stunde lang, bis sich aller Schwefel aufgelöst und die Masse eine grünliche Farbe angenommen hat. Das verdampfende Wasser muss von Zeit zu Zeit ersetzt werden. Man lässt das Ungelöste in dem Kessel sich absetzen, decantirt die Lösung oder hebt sie mittelst eines Hebers ab in ein geräumiges Gefäss aus Steinzeug oder in einen grossen Glasballon, in welchem sich die noch suspendirten festen Theilchen nach einiger Zeit vollkommen zu Boden setzen, kocht darauf den Rückstand nochmals mit 10 Thln. Wasser oder rührt ihn auch nur mit Wasser an, und vereinigt diese zweite, ebenfalls klare Lösung mit der ersten. Die Lösung enthält alsdann auf 2 Aeq. Fünffach-Schwefelcalcium stets 1 Aeq. unterschwefligsauren Kalk: $3\,CaO + 12\,S = 2\,CaS_5 + CaO\,.\,S_2O_2$.

Nachdem man die Flüssigkeit mindestens zwölf Stunden ruhig hat stehen lassen, bringt man sie möglichst klar, mittelst des Hebers, in ein geräumiges Gefäss aus Steinzeug oder in eine reine hölzerne Bütte, indem man zuletzt den kleinen trüben Rest filtrirt, und giest dann nach und nach, unter beständigem Umrühren mit einem hölzernen Stabe, mit gleichen Theilen Wasser verdünnte rohe Chlorwasserstoffsäure hinzu, (welche jedoch möglichst frei von Eisen und Schwefelsäure sein muss), so lange bis die Flüssigkeit einen schwachen Stich ins Gelbliche behält, noch schwach alkalisch reagirt und eine klare Probe auf Zusatz von mehr Säure sogleich noch einen Niederschlag giebt, zum Beweise, dass noch ein kleiner Theil des Supersulfurets unzersetzt geblieben ist. Bei

dieser Operation, welche wegen der starken Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas im Freien und mit der nöthigen Vorsicht vorgenommen werden muss, scheidet sich die Schwefelmilch als zarter, gelblich weisser oder grauer Niederschlag aus. Dieser wird, nachdem er sich abgesetzt hat, durch mehrmaliges Decantiren mit Brunnenwasser ausgewaschen, darauf mit soviel Chlorwasserstoffsäure versetzt, dass auf jedes Pfund Schwefel 2 Unzen Säure kommen, und nach einiger Zeit auch von dieser durch Waschen mit Wasser, zuletzt mit destillirtem, befreit. Nach dem vollständigen Auswaschen bringt man den Niederschlag zum Abtropfen auf einen Spitzbeutel, bindet letzteren oben zu, presst die Masse anfangs gelinde mit den Händen, zuletzt mittelst einer Presse aus, und trocknet sie schliesslich an der Luft oder in sehr gelinder Wärme. Durch die Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure werden eines Theils etwa vorhandene Verunreinigungen wie Schwefeleisen entfernt, andern Theils aber auch der bei Anwendung von Brunnenwasser in den Niederschlag gekommene kohlensaure Kalk beseitigt. — Wollte man die Flüssigkeit durch einen Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure vollständig ausfällen, so könnte sich etwas Wasserstoffschwefel, HS_5, in der sauren Flüssigkeit bilden, was dem Präparate einen widrigen Geruch nach Schwefelwasserstoff ertheilen würde. Ein anderer Vortheil der unvollständigen Fällung besteht darin, dass das Präparat nicht durch Schwefelarsen (von einem Arsengehalte des Schwefels und der Chlorwasserstoffsäure herrührend) verunreinigt werden kann, wegen der Löslichkeit desselben in alkalischen Flüssigkeiten. Endlich wird auch dadurch das Absetzen des Niederschlags sehr beschleunigt. Das vollständige Ausfällen der Schwefelleberlösung unter Anwendung eines Säureüberschusses hat ausser den bereits angeführten Nachtheilen auch noch den Uebelstand, dass, in Folge der Abscheidung der unterschwefligen Säure diese rasch in schweflige Säure und freien Schwefel zerfallen, letzterer sich dem *Sulphur praecipitatum* beimengen würde, während gleichzeitig aus der Zersetzung des in der Lösung enthaltenen Schwefelwasserstoffes mit der freiwerdenden schwefligen Säure sich dann ebenfalls Schwefel abscheidet und mit dem Niederschlage vereinigt. Dem aus sauren Flüssigkeiten sich abscheidenden Schwefel fehlen aber gerade die charakteristischen Eigenschaften der Schwefelmilch, indem jener viel grobkörniger, von tieferer gelber Farbe ist und mehr den Schwefelblumen gleicht.

Früher bereitete man die Schwefelmilch allgemein aus Kaliumsupersulfuret, indem man entweder in siedende concentrirte Kalilauge so lange Schwefel eintrug, als sich derselbe noch darin löste (Buchholz), oder gleiche Theile trockene, gereinigte Potasche und gepulverten Schwefel in einem geräumigen Tiegel oder eisernen Topfe so lange mässig erhitzte, bis die Masse ruhig floss, diese ausgoss und die so erhaltene Schwefelleber in Wasser löste. Wenn man nach der zuletzt beschriebenen Darstellungsmethode der Schwefelleber die schmelzende Masse stark erhitzt, so wird das unterschwefligsaure Kali in schwefelsaures Salz zersetzt. — Die auf die eine oder andere Art erhaltene Lösung von Fünffach-Schwefelkalium und unterschwefligsaurem Kali wurde dann, nachdem sie sich geklärt hatte, mit reiner verdünnter Schwefelsäure ausgefällt. Statt Schwefelsäure kann man natürlich hier auch Salzsäure anwenden, man kann aber bei dem Calciumsupersulfuret nicht umgekehrt Schwefelsäure nehmen, wegen der geringen Löslickeit des schwefelsauren Kalks.

Die Erfahrung lehrt, dass die Wahl der Schwefelleber von wesentlichem Einfluss auf die Beschaffenheit des Präparates ist, dass man, um eine ganz reine, den Anforderungen der Pharmacopoeen entsprechende gelblich weisse Schwefelmilch zu erzielen, Kalkschwefelleber anwenden muss, indem das aus Kaliumschwefelleber bereitete Präparat stets mehr oder weniger schmutzig grauweiss bis grünlich weiss gefärbt ist, in Folge eines geringen Gehalts an Schwefelkupfer, da die Potasche meistens etwas kupferhaltig ist. Behandelt man ein solches missfarbiges Präparat mit Chlorwasser, so nimmt es sofort eine gelbliche Farbe an, und in der abfiltrirten Flüssigkeit lässt sich das Kupfer nachweisen (Otto). — Der Berechnung nach müssten zwei Drittel des Gewichts vom angewandten Schwefel, also 66 Proc. als Schwefelmilch erhalten werden; nach Otto's Erfahrungen betrug die höchste Ausbeute 63 Proc. des wirklich aufgelösten Schwefels bei Anwendung von Kalischwefelleber; aus der Kalkschwefelleber erhielt derselbe nur 54 Proc. des angewandten Schwefels. Hierbei ist jedoch auch zu berücksichtigen, dass die gewöhnlich angewendeten Schwefelblumen etwa 5 Proc. Feuchtigkeit enthalten.

Die reine Schwefelmilch muss ein gelblich weisses, äusserst feines und zartes, aus vollkommen runden mikroskopischen Kügelchen bestehendes Pulver darstellen, und frei sein von hepatischem Geruche. Sie muss sich in jeder Beziehung wie chemisch reiner Schwefel verhalten, sie giebt aber beim Erhitzen, nach H. Rose, immer etwas Schwefelwasserstoff aus, da sie stets geringe Mengen von Wasserstoffschwefel eingemengt enthält. Das Präparat muss, ohne einen Rückstand zu lassen, verbrennen; bei der Behandlung mit Wasser darf das Filtrat nicht sauer reagiren von Schwefelsäure (diese bildet sich bisweilen unter nicht festgestellten Umständen) und durch Chlorbarium und Silberlösung nicht getrübt werden. Beim Kochen mit Wasser darf dasselbe nicht in eine kleisterartige Masse verwandelt werden, welche sich nach dem Erkalten durch Jodtinctur bläut (Verfälschung mit Stärkmehl), kochende Salzsäure darf nichts daraus lösen. *Gr.*

Schwefelmylafer nennt L. Gmelin (Handbuch der organischen Chemie) das Amylsulfür.

Schwefeln nennt man das Imprägniren mit durch Verbrennen von Schwefel dargestellter schwefliger Säure, behufs des Bleichens oder der Zerstörung von fäulnissfähigen Stoffen u. dergl. (s. unter schweflige Säure).

Schwefelnaphta, *Naphta vitrioli*, älterer Name für Aether (s. d. A.).

Schwefelniederschlag, niedergeschlagener, gefällter oder präcipitirter Schwefel, *Sulphur praecipitatum*, syn. Schwefelmilch (s. d. Art.).

Schwefelöl, Beguins, s. *Spiritus sulphuris Beguini*, unreines Schwefelammonium (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 753).

Schwefelöl, Vitriolöl, syn. für Schwefelsäurehydrat.

Schwefeloxalimid nennt Laurent den gelben Cyanschwefelwasserstoff, weil er sich als oxalsaures Ammoniak minus Wasser ansehen lässt, worin der Sauerstoff dann durch Schwefel ersetzt ist. (S. Cyanschwefelwasserstoff.)

Schwefeloxamid nennt Laurent den rothen Cyanschwefelwasserstoff (s. d. A.), weil er als Oxamid betrachtet werden kann, worin der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist.

Schwefeloxyd, unpassende, aber auch nicht mehr gebräuchliche Bezeichnung der unterschwefligen Säure (s. unter Schwefelsäuren).

Schwefeloxyd, salzsaures, ältere Bezeichnung des Schwefelchlorürs, S_2Cl, nach der Ansicht, dass Chlor oxydirte Salzsäure oder ein Hyperoxyd der Salzsäure sei. (S. 451.)

Schwefelphosphorsäure, Zersetzungsproduct des Phosphorsulfochlorids unter Einwirkung von Basen (s. unter Phosphorchloride Bd. VI, S. 277).

Schwefelphyllit, syn. Auripigment.

Schwefelplatinsäure. Platinoxyd, nach Döbereiner's Methode (s. Bd. VI, S. 599) bereitet, löst sich leicht in wässeriger schwefliger Säure zu einer farblosen sehr sauren Flüssigkeit, welche, nach Döbereiner[1]), $PtO_2 . 2SO_2$ ist, oder sich vielleicht als eine eigenthümliche Platinschwefelsäure, PtS_2O_6, ansehen lässt. Die Verbindung bildet sich, nach ihm, auch beim Auflösen von Platinchlorid in wässeriger schwefliger Säure. Die farblose Lösung, bei Abschluss der Luft dargestellt, enthält keine Schwefelsäure, sie verändert sich nicht an der Luft, beim Eintrocknen hinterlässt sie eine gummiartige Masse; sie verbindet sich mit Metalloxyden und mit schwefligsauren Salzen; die Verbindungen sind farblos und zersetzen sich an der Luft nicht.

Die Platinschwefelsäure zerfällt beim starken Erhitzen in Schwefelsäure und metallisches Platin; durch Schwefelsäure oder Salzsäure wird sie nicht zersetzt, durch Zinnchlorür wird sie dunkelbraunroth gefärbt und schweflige Säure abgeschieden; mit Goldchlorid erwärmt, zerfällt sie, es bildet sich Platinchlorid, Schwefelsäure, und metallisches Gold scheidet sich ab. *Fe.*

Schwefel, präcipitirter, s. Schwefelmilch.

Schwefelpropionsäure, eine gepaarte Schwefelsäure, $2HO . C_6H_4O_2 . S_2O_6$ durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Propionamid von Hofmann und Buckton[2]) dargestellt.

Schwefelpurpursäure oder Purpurschwefelsäure s. Phönicinschwefelsäure unter Indigo Bd. IV, S. 45.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XV, S. 315. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. C, S. 151.

Schwefelquellen oder **Schwefelwässer** s. **Mineralwasser** (Bd. V, S. 311).

Schwefelrubin nennt Beguin die rothe dickliche, in der Hitze gesättigte Lösung von Schwefel in Terpentinöl (s. Art. Terpentinöl).

Schwefelsäuren. Unter diesem Namen begreift man sämmtliche saure Oxyde des Schwefels, deren man bis jetzt sieben, theils im freien Zustande, theils nur in Verbindung mit Basen kennt. Bei Einführung der jetzt gebräuchlichen chemischen Nomenclatur kannte man nur zwei Säuren des Schwefels, von denen die sauerstoffreichere den Namen Schwefelsäure, SO_3, und die sauerstoffärmere den Namen schweflige Säure, SO_2, erhielt. Später, als man noch zwei andere Säuren kennen lernte, ertheilte man der zwischen der Schwefelsäure und schwefligen Säure in der Mitte stehenden Verbindung $S_2 O_5$ den Namen Unterschwefelsäure, während man die Säure, welche nur halb so viel Sauerstoff als die schweflige Säure enthält, unterschweflige Säure, $S_2 O_2$, nannte. Nachdem die Entdeckung von Langlois, sowie von Fordos und Gélis die Reihe der Schwefelsäuren abermals um zwei neue Glieder, $S_2 O_5$ und $S_4 O_5$, vermehrte, führte Berzelius eine neue für alle sauren Oxyde des Schwefels durchführbare Nomenclatur ein. Er nannte die Säuren des Schwefels im Allgemeinen Thionsäuren, von θεῖον, Schwefel, und bezeichnete die Anzahl der Schwefeläquivalente einer jeden Verbindung durch Vorsetzung des betreffenden griechischen Zahlwortes. Auf diese Weise erhält man folgende Benennungen:

Monothionige Säure, schweflige Säure .	$S\ O_2$
Monothionsäure, Schwefelsäure	$S\ O_3$
Dithionige Säure, unterschweflige Säure	$S_2 O_2$
Dithionsäure, Unterschwefelsäure . .	$S_2 O_5$
Trithionsäure	$S_3 O_5$
Tetrathionsäure	$S_4 O_5$
Pentathionsäure	$S_5 O_5$.

Man kann hiernach die Schwefelsäuren, jenachdem ein Aequivalent Säure ein oder mehrere Aequivalente Schwefel enthält, auch in Monothionsäuren und Polythionsäuren eintheilen. Zu den ersteren würden dann die Schwefelsäure und die schweflige Säure, zu den letzteren die unterschweflige Säure, die Unterschwefelsäure, Trithionsäure, Tetrathionsäure und Pentathionsäure zu zählen sein.

Von allen diesen Verbindungen entsteht nur die schweflige Säure durch directe Vereinigung der Elemente in der Wärme, durch rasche Verbrennung des Schwefels in Sauerstoff oder atmosphärischer Luft; alle übrigen Säuren erhält man mittelbar oder unmittelbar aus dieser. So entsteht die Schwefelsäure aus derselben durch Aufnahme von Sauerstoffgas bei Gegenwart von Wasser, die Unterschwefelsäure durch Behandlung der wässerigen schwefligen Säure mit Superoxyden, namentlich Braunstein, die unterschweflige Säure durch Behandlung eines neutralen schwefligsauren Alkalis mit freiem Schwefel, die Trithionsäure durch Behandlung eines sauren schwefligsauren Alkalis mit freiem Schwefel, oder durch Einwirkung von schwefliger Säure auf unterschwefligsaures Alkali, während man zur Darstellung der Tetrathion-

säure Jod auf unterschwefligsaures Salz einwirken lässt. Die Pentathionsäure endlich wird erhalten, wenn schweflige Säure und Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Wasser auf einander wirken.

Die Schwefelsäuren sind, mit Ausnahme der unterschwefligen Säure, sämmtlich im freien Zustande bekannt. Mit Ausnahme der schwefligen Säure, und der Schwefelsäure, zeigen alle, besonders die sogenannten Polythionsäuren, nur eine geringe Beständigkeit und verwandeln sich, namentlich im concentrirten Zustande, unter Aufnahme von Sauerstoff und bisweilen unter Abscheidung von Schwefel und Entwickelung schwefliger Säure, schliesslich alle in Schwefelsäure.

Wir werden zuerst 1) die Schwefelsäure beschreiben, 2) die schweflige Säure, 3) die Unterschwefelsäure, 4) die unterschweflige Säure, 5) die Trithionsäure, 6) die Tetrathionsäure und 7) die Pentathionsäure.

I. Schwefelsäure.

Vitriolöl, Vitriolsäure[1]). Nachdem Geber in der zweiten Hälfte des 8. Jahrhunderts und Vincentius von Beauvais

[1]) Literatur: Ausführlich findet sich der Process der Schwefelsäurefabrikation abgehandelt in: Graham-Otto, Ausführliches Lehrbuch der Chemie, 3. Aufl., Bd. II, Abthl. 1., S. 248 ff., ferner in: Payen, Gewerbschemie von Fehling, 2. Aufl., S. 147. — Ausserdem sind über die Schwefelsäure überhaupt folgende Abhandlungen anzuführen: Clement u. Désormes, Annal. de chim. T. LIX, p. 329; Gehlen's Journ. f. Chem. u. Phys. Bd. IV, S. 456. — Provostaye, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXVI, S. 194. — Phillip's, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. IV, S. 171. — Péligot, Annal. d. Chem. und Pharm. Bd. LI, S. 221. — Döbereiner, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. II, S. 343. — Magnus, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. IV, S. 171. — F. C. Vogel, Schweigger's Journ. f. Chem. u. Phys. Bd. IV, S. 121. — Bussy, Annal. de chim. et de phys. T. XXVI, p. 411; Journ. f. Pharm. Bd. X, S. 386. — Wach, Schweigger's Journ. f. Chem. u. Phys. Bd. L, S. 1. — H. Rose, Annal. d. Phys. Bd. XXXIX, S. 173; Annal. d. Chem. u. Phys. Bd. XIX, S. 184; Bd. XXII, S. 167; Bd. XXXII, S. 215. — A. Rose, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXVI, S. 190. — Liebig, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. IX, S. 8. — Mitscherlich, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XII, S. 163. — Wackenroder, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XII, S. 189; Bd. XVIII, S. 152 u. 156. — Barruel, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XII, S. 235; Bd. XIII, S. 325; Bd. XXII, S. 286. — Ficinus, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XV, S. 77. — Graham, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XX, S. 144. — Mosander, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XX, S. 159. — Späth, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXI, S. 76 u. 296. — Soubeiran, Journ. de pharm. [3] T. I, p. 221; Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. XLII, S. 350. — Dumas, Annal. de chim. et de phys. [3] T. XVIII, p. 502; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LX, S. 187. — Barreswil, Compt. rend. T. XXV, p. 30; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIV, S. 245. — Albert d'Heureuse, Annal. d. Phys. Bd. LXXV, S. 255; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVIII, S. 242. — Jaquelain, Journ. de pharm. et de chim. T. I, p. 537; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIV, S. 230; Annal. de chim. et de phys. [3] T. XXX, p. 343; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVI, S. 233. — Naumann, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVIII, S. 219; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLIII, S. 1. — Bineau, Annal. de chim. et de phys. [3] T. XXIV, p. 337; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVIII, S. 240; Bd. LXXII, S. 226. — Becker, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIII, S. 6 u. Bd. LXXV, S. 94. — Wittstein, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LII, S. 222 u. Buchner's Repert. Bd. XXXV, S. 350. — Anthon, Repert. f. d. Pharm. Bd. XLI, S. 1; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LX, S. 234. — Kopp, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVIII, S. 179. — Wöhler, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXI, S. 255. — Schwarz, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIV, S. 98. — Marignac, Annal. de chim. et de phys. [3] T. XXXVII, p. 206; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVIII, S. 228. — Mohr, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XC, S. 165; Jahresber. v. Liebig u. Kopp, 1854, S. 722. —

(*Bellovacencis*) in der Mitte des 13. Jahrhunderts, wiewohl nur sehr unbestimmt, von dem Spiritus, welcher sich durch starke Hitze aus dem Alaun austreiben lasse und auflösende Kraft besitze, schon gesprochen hatten, beschrieb Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert zuerst ausführlicher die Darstellung der Schwefelsäure aus calcinirtem Vitriol. Die Entdeckung, Schwefelsäure direct aus dem Schwefel darzustellen, stammt aus England, und es soll dieses Verfahren um die Mitte des 18. Jahrhunderts von Cornelius Drebbel dort zuerst eingeführt worden sein. Nach anderen Angaben aber hatte schon 1746 ein Dr. Roebuck in Birmingham die ersten Bleikammern errichtet, welche 1774 in Frankreich bereits eingeführt wurden. Lavoisier lehrte zuerst die Zusammensetzung der Schwefelsäure kennen, während Clément und Désormes 1806 die Erklärung des Bildungsprocesses aus Schwefel und Salpetersäure gaben. Die wasserfreie Schwefelsäure hielt man lange Zeit für eine noch nicht vollkommen oxydirte Säure, bis Vogel 1812 zuerst Aufschluss über die Constitution derselben gab.

Die Schwefelsäure findet sich, wiewohl im Ganzen selten, im freien Zustande in der Natur, z. B. in einigen vulkanischen Gewässern. Nach Boussingault führt der Rio Vinagre, der am Vulkan Purace in den Anden entspringt, täglich 38000 Kilogr. Schwefelsäure und etwa 30000 Kilogr. Salzsäure mit sich fort, sein Wasser enthält in 1000 Thln. nämlich 1,11 freie Schwefelsäure, und 0,91 freie Salzsäure; eine saure Quelle am Paramo de Ruiz, einem Vulkan in Neu-Granada, enthält nach Lewy in 100 Wasser 5,1 Schwefelsäure und 0,88 Salzsäure, die nur zum Theil mit Basen verbunden sind. Hauptsächlich findet sich die Schwefelsäure gebunden an Basen im Mineralreich, sie bildet, besonders in Verbindung mit Kalk und Baryt, bisweilen mächtige Ablagerungen von Gyps und Schwerspath. Von untergeordneter Wichtigkeit ist das Vorkommen derselben in Verbindung mit Ammoniak, Kali, Natron, Strontian, Magnesia, Thonerde, Uranoxydul und Uranoxyd, Kobaltoxydul, Zinkoxyd, Bleioxyd, Eisenoxydul und Eisenoxyd, sowie mit Kupferoxyd. In sehr geringer Menge findet sich die Schwefelsäure auch in organischen Körpern und zwar an Basen gebunden; sehr merkwürdig ist das Vorkommen der freien Säure im Thierkörper, Froschel und Bödeker[1]) fanden im Speicheldrüsensecret von *Dollum galla* (Lam.) neben 1,4 Proc. wasserfreier, an Basen gebundener Schwefelsäure, 1,6 Magnesia, Kali, Natron, wenig Kalk und organischer Materie, noch 0,4 Proc. freie Salzsäure und 2,7 Proc. freies Schwefelsäurehydrat.

Die Bildungsweisen der Schwefelsäure lassen sich im Wesentlichen auf die drei folgenden zurückführen; sie entsteht entweder unmittelbar aus dem Schwefel, oder aus den niedrigeren Oxydationsstufen desselben, oder endlich aus Schwefelwasserstoff und den Schwefelmetallen. So lässt sich z. B. in ganz reinen Schwefelblumen, welche einige Wochen dem Einflusse der Atmosphäre ausgesetzt waren, deutlich Schwefelsäure nachweisen. Sehr rasch findet diese Oxydation des Schwefels statt durch Einwirkung von Chlorgas, chlorsauren Salzen, Salpetersäure, Königswasser, jodsauren und bromsauren Salzen, sowie durch Schmelzen mit kaustischen, kohlensauren und salpeter-

---

Williamson, Proceed. of the London Royal Soc., T. VII p. 11; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCII, S. 242.

[1]) Ber. d. Akad. d. Wissensch. zu Berlin. 1854. S. 486 bis 494.

sauren Alkalien. Die für die Technik wichtigste Entstehungsweise ist die aus der schwefligen Säure durch Oxydation; hierbei ist jedoch, wie wir später sehen werden, die Gegenwart von Wasser eine sehr wesentliche Bedingung; aber fein vertheiltes, rothglühendes Platin kann die Vereinigung beider Gase in trockenem Zustande bewirken. Wir kennen die Schwefelsäure als Anhydrid, und in Verbindung mit mehr oder weniger Wasser in den Schwefelsäurehydraten. Die sogenannten Polythionsäuren verwandeln sich sämmtlich schon durch einfache Temperaturerhöhung oder durch Einwirkung von Chlorgas, Salpetersäure u. s. w. in Schwefelsäure; ebenso die Schwefelmetalle.

Nach Mahla[1]) sind auch einige Metalloxyde, wenn dieselben bis zum schwachen Glühen erhitzt werden, im Stande, die Vereinigung von schwefligsaurem Gas und Sauerstoffgas zu bewirken. Erhitzt man z. B. Kupferoxyd, Eisenoxyd oder Chromoxyd, jedes für sich, in einem Glasrohre und leitet das wohlgetrocknete Gasgemenge darüber, so beobachtet man sogleich die Bildung dicker, weisser Nebel von Schwefelsäure. Ganz besonders kräftig wirkt in dieser Beziehung ein durch Fällung bereitetes Gemenge von Kupferoxyd und Chromoxyd. Eine und dieselbe Menge von Oxyd scheint hierbei unbegrenzte Mengen der Gase in Schwefelsäure überführen zu können.

A. Schwefelsäureanhydrid.

Wasserfreie Schwefelsäure. Formel: SO_3 oder S_2O_6. Man stellt dieselbe gewöhnlich aus dem rauchenden Nordhäuser Vitriolöl dar. Zu diesem Zwecke erhitzt man dasselbe gelinde in einer Retorte mit gut abgekühlter Vorlage, wobei die wasserfreie Säure sich in der letzteren zu einer krystallinischen asbestartigen Masse verdichtet. Man darf jedoch die Temperatur nicht zu hoch steigern und muss nach einiger Zeit die Vorlage wechseln, weil später wasserhaltige Schwefelsäure mit überdestillirt. — Nach Osann[2]) erhält man eine grössere Ausbeute von Anhydrid und die Destillation geht leichter, wenn man in die Retorte mit rauchender Schwefelsäure einen zusammengewickelten Platindraht bringt, dessen eines Ende den Boden berührt, während das andere über den Boden der Flüssigkeit herausragt; Osann destillirt so über einer Lampe mit doppeltem Luftzuge. Nach Prelier erhitzt man zur Darstellung wasserfreier Schwefelsäure saures schwefelsaures Natron, und legt, sobald die übergehenden Tropfen beim Herabfallen in Wasser zischen, eine trockene Vorlage vor. — Schwefelsaures Eisenoxyd, auf gleiche Weise behandelt, liefert ebenfalls wasserfreie Schwefelsäure; gerade so verhält sich auch das trockene schwefelsaure Platinoxyd in höherer Temperatur. Auch bei der trockenen Destillation von schwefelsaurem Antimonoxyd und schwefelsaurem Wismuthoxyd soll wasserfreie oder doch wenigstens eine sehr stark rauchende Schwefelsäure erhalten werden. — Nach Barreswil bildet sich wasserfreie Schwefelsäure auch bei der Destillation von concentrirter Schwefelsäure mit wasserfreier Phosphorsäure; das Hydratwasser der Schwefelsäure tritt hierbei an die wasserfreie Phosphorsäure, so dass man im Rückstande glasige Phosphorsäure behält. Zur Darstellung der wasserfreien Schwefelsäure

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXI, S. 255.
[2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXVI, S. 442.

auch in grösseren Mengen leitet man, nach Piria[1]), Sauerstoff aus einem Gasometer und schweflige Säure aus einem Gasentwickelungsapparat, in welchem verdünnte Schwefelsäure langsam zu einer concentrirten Lösung von schwefligsaurem Natron tritt, zuerst durch concentrirte Schwefelsäure, darauf über Bimsstein, welcher mit Schwefelsäure befeuchtet ist, und endlich durch ein Glasrohr, welches mit Platinschwamm oder mit platinirtem Bimsstein gefüllt ist und in einem Verbrennungsofen erhitzt wird.

Die wasserfreie Schwefelsäure bildet eine zähe, faserige, krystallinische, asbestartige Masse von federartigen oder sternförmigen Gruppirungen, welche sich zwischen den Fingern wie Wachs kneten lässt. Ihr specif. Gewicht beträgt bei 13° C. 1,9546 (Morveau), bei 20° C. 1,97 (Bussy); sie schmilzt zwischen 12° und 19° C. (Vogel), zwischen 22° und 24° C. (Fischer); nach Bussy liegt der Schmelzpunkt etwas unter 25° C. Marignac[2]), der sich in neuester Zeit mit der Bestimmung desselben beschäftigt hat, erhielt so wenig übereinstimmende Resultate, dass er es für wahrscheinlich hält, dass dieselbe verschiedene Modificationen von sehr differirendem Schmelzpunkte bilde. So beobachtete er, dass die reine, wasserfreie Säure bald den Schmelzpunkt bei 15° bis 18° C. zeigte, und sich bei 100° C. rasch verflüchtigte, während dieselbe in anderen Fällen bei der letztern Temperatur noch längere Zeit fest blieb und sich nur langsam verflüchtigte. Unmittelbar nach dem Erstarren liegt ihr Schmelzpunkt niedriger, aber nach einigen Tagen ist sie schwerer schmelzbar geworden. Marignac ist daher geneigt, zwei Modificationen der wasserfreien Schwefelsäure anzunehmen, eine bei 18° C. schmelzende, welche bei der Destillation und dem Schmelzen der andern Modification entsteht und einmal erstarrt bald in die letztere übergeht, und dann diese andere, erst bei etwa 100° C. schmelzende Modification, welche wahrscheinlich nur schmilzt, um durch Verflüchtigung in die erste Modification überzugehen. Sie bildet dann ein Liquidum, welches dünner als Vitriolöl und im reinen Zustande wahrscheinlich farblos ist, in der Regel aber durch organische Substanzen etwas bräunlich gefärbt erscheint. Bei ungefähr 35° C. fängt sie an zu sieden und verwandelt sich in einen farblosen Dampf von 3,0 specif. Gewicht (in 1 Vol. Säuredampf daher 0,5 Vol. Schwefel und 1,5 Vol. Sauerstoff, danach berechnet 2,76) (Mitscherlich), welcher mit der atmosphärischen Feuchtigkeit dicke weisse Nebel bildet. Die feste Säure kann eine Zeit lang zwischen trockenen Fingern gehalten werden, verursacht aber bald einen empfindlichen Schmerz. Sie hat eine äusserst energische Verwandtschaft zu dem Wasser und verursacht, in Berührung damit gebracht, ein heftiges Zischen wie beim Eintauchen eines glühenden Metalls in Wasser; gleichzeitig findet dabei eine sehr bedeutende Wärmeentwickelung statt. Niemals darf man Wasser zu der wasserfreien Säure tröpfeln, sondern muss stets umgekehrt die Säure in Wasser werfen, weil sonst die Masse unfehlbar umhergeschleudert werden würde. Holz, Papier, sowie überhaupt organische Körper, werden in Folge der energischen Wasserentziehung augenblicklich davon zerstört und verkohlt; sie wirkt daher äusserst giftig. Die wässerige Lösung derselben schmeckt stark sauer und röthet Lackmus, während die

---

[1]) Cimento T. II, p. 293; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1855, S. 308.
[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVIII, S. 228; Arch. phys. nat. T. XXII, p. 225.

wasserfreie Säure auf trockenes Lackmus keine Reaction ausübt. Das Anhydrid löst sich in wasserfreiem Schwefelkohlentoff, die klare Lösung raucht an der Luft, und ertarrt in der Kälte zu einer verfilzten, an der Luft zerfliessenden Krystallmasse.

Der Dampf der wasserfreien Schwefelsäure wird in starker Rothglühhitze in schweflige Säure und Sauerstoff zerlegt; kommt derselbe in Berührung mit erhitztem Aetzbaryt oder Aetzkalk, so wird die Masse in Folge der äusserst heftigen Absorption hellglühend, indem sich jene Oxyde dabei in schwefelsaure Salze verwandeln. Phosphor entzündet sich in dem Dampfe der wasserfreien Schwefelsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur; der Schwefel schlägt sich hierbei in Form einer dicken Kruste nieder (Vogel). Leitet man Phosphorwasserstoffgas bei gewöhnlicher Temperatur über wasserfreie Schwefelsäure, so findet eine reichliche Entwickelung von schwefliger Säure statt, während sich die Wandungen des Gefässes mit Phosphoroxyd beschlagen (H. Rose). Ausserdem entstehen hierbei, nach Aimé, gelbe Dämpfe, welche sich zu einem Pulver von gleicher Farbe verdichten; letzteres verwandelt sich binnen 24 Stunden in ein blaues Liquidum, eine Lösung von Schwefel in wasserfreier Schwefelsäure. Trockener Schwefelwasserstoff zersetzt die wasserfreie Schwefelsäure, die Säure färbt sich blau; es bildet sich Wasser und Schwefel wird abgeschieden (Geuther). — Metallisches Quecksilber entzieht der Säure in höherer Temperatur Sauerstoff, so dass schweflige Säure frei wird; gleichzeitig verbindet sich aber das gebildete Quecksilberoxyd mit einem weiteren Aequivalent Schwefelsäure zu schwefelsaurem Quecksilberoxyd. — Rothglühendes Eisen zersetzt die Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure unter Bildung von Schwefeleisen und Eisenoxyduloxyd; Zink verwandelt sich unter gleichen Verhältnissen in Schwefelzink und Zinkoxyd (Albert d'Heureuse).

Nach Geuther [1]) wird die wasserfreie Schwefelsäure durch den galvanischen Strom nicht zerlegt, selbst nicht bei Anwendung von 14 Bunsen'schen Elementen. Vermischt man dagegen die wasserfreie Säure mit verschiedenen Mengen des Monohydrats, so findet eine directe Zerlegung der Schwefelsäure durch den Strom in Schwefel und Sauerstoff statt, der erstere scheidet sich am negativen, der letztere am positiven Pole ab. Es hängt hierbei ganz von der Concentration der Flüssigkeit ab, ob dieser Vorgang noch von einer secundären Wasserzersetzung und in Folge dieser von dem Auftreten von schwefliger Säure begleitet ist. Dies ist besonders der Fall, wenn man ein Gemisch aus 3 Thln. wasserfreier Schwefelsäure und 1 Thl. Monohydrat nimmt, oder noch viel lebhafter bei Anwendung von 2 oder 1 Thl. wasserfreier Säure auf 1 Thl. Monohydrat. Am positiven Pole findet alsdann eine lebhafte Sauerstoffentwickelung statt; am negativen Pole ist die Gasentwickelung schwach. Nach einiger Zeit zeigen sich aber hier blaue Streifen von ausgeschiedenem Schwefel und zugleich bemerkt man den Geruch nach schwefliger Säure. In dem Maasse als bei längerer Einwirkung des Stromes die Temperatur der Flüssigkeit steigt, vermehrt sich auch die Gasentwickelung am negativen Pole und damit zugleich das Auftreten der schwefligen Säure, unter Verschwinden der blauen Färbung.

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIX, S. 130.

Verbindungen der wasserfreien Schwefelsäure mit Schwefel. Nach Vogel verbindet sich die wasserfreie Schwefelsäure in mehreren Verhältnissen mit Schwefel und bildet damit eine braune, eine grüne und eine blaue Verbindung. Die erste enthält am meisten, die letzte am wenigsten Schwefel. Sie geben sämmtlich beim Erhitzen schweflige Säure, bisweilen auch wasserfreie Schwefelsäure aus, während Schwefelsäurehydrat zurückbleibt. In Berührung mit Wasser verwandeln sich dieselben unter bedeutender Wärmeentwickelung in Schwefelsäure, schweflige Säure und Schwefel. Sie entstehen, nach Wach, im Allgemeinen, wenn man gewaschene und gut getrocknete Schwefelblumen und die feste wasserfreie Schwefelsäure in abwechselnden Schichten in eine gebogene Glasröhre bringt, letztere verschliesst und einer Temperatur von 16⁰ bis 19⁰ C. aussetzt. Hierbei verwandelt sich der Schwefel, unter mässiger Temperaturerhöhung und Gasentwickelung, in ein dickes rothbraunes Liquidum, welches nach einander durch Aufnahme einer grösseren Menge der Säure eine braune grüne und blaue Farbe annimmt.

Die blaue Verbindung wird erhalten durch Vereinigung von 1 Aeq. (1 Thl.) Schwefel mit 4 Aeq. (10 Thln.) Säure. Bei Anwendung eines Ueberschusses der letzteren resultirt ein Gemenge der blauen Verbindung mit unveränderter Schwefelsäure. Diese Verbindung ist eine indigblaue durchsichtige Flüssigkeit, welche bei — 22,5⁰ C. noch nicht erstarrt, im zerstreuten Tageslicht allmälig blasser wird, und nach 5 bis 6 Wochen eine bräunlich gelbe Farbe annimmt unter gleichzeitiger Ausscheidung von Schwefel. Im directen Sonnenlichte findet dieselbe Umwandlung schon binnen wenigen Stunden statt. Erhitzt man den Schenkel der Röhre, worin sich die Verbindung befindet, vorsichtig auf 56⁰ C., während der andere Schenkel auf — 10⁰ C. abgekühlt wird, so bilden sich zwei Flüssigkeitsschichten, eine untere von bräunlicher und eine obere von weingelber Farbe. Zu gleicher Zeit geräth die Flüssigkeit ins Sieden, welches selbst bei 31⁰ C. noch ruhig fortdauert, wobei die obere Schicht unter Abscheidung von blassgelbem Schwefel vollständig in den abgekühlten Schenkel in Form von flüssiger schwefliger Säure überdestillirt. Letztere enthält ungefähr 5 Proc. Schwefelsäure und vermischt sich nicht mit dem braunen Rückstande des andern Schenkels, sondern schwimmt als farblose Flüssigkeit darüber. Jener braune Rückstand zeigt die Eigenschaften des Vitriolöls.

Leitet man den Dampf der wasserfreien Schwefelsäure unter möglichster Vermeidung des Zutritts von Feuchtigkeit in eine Röhre, welche Schwefel enthält, und verschliesst diese darauf, so bemerkt man die Entstehung der blauen Verbindung nur an einigen Punkten; doch zersetzt sich dieselbe augenblicklich wieder unter Bildung einer dünnflüssigen Verbindung von wasserfreier Schwefelsäure mit schwefliger Säure. Die geringste Spur von Feuchtigkeit veranlasst indessen das Auftreten einer zuerst braunen, darauf grün und endlich blau werdenden Flüssigkeit. Diese wird nach und nach blasser und verwandelt sich nach 1 bis 2 Tagen in ein farbloses Gemisch von Schwefelsäure und schwefliger Säure, welche letztere beim Oeffnen der Röhre mit Heftigkeit entweicht (Fischer). Ammoniakgas wirkt sehr energisch auf die blaue Verbindung, und verwandelt dieselbe zuerst in eine carminrothe Flüssigkeit, darauf in eine weisse Masse von Ammoniaksalzen, wel-

che von Wasser, unter Zurücklassung von Schwefel, gelöst werden (H. Rose).

Die grüne Verbindung entsteht durch Zusammenbringen von 6 Thln. Schwefel und 40 Thln. wasserfreier Schwefelsäure; sie bildet ein dunkelgrünes Liquidum selbst bei sehr niedriger Temperatur (Wach), nach Vogel ist dieselbe bei gewöhnlicher Temperatur fest. Schon im zerstreuten Tageslicht nimmt sie bald eine braune Farbe an, während sich Schwefel in Flocken ausscheidet.

Die braune Verbindung endlich wird erhalten durch Vereinigung von 1 Thl. (1 Aeq.) Schwefel mit 5 Thln. (2 Aeq.) Schwefelsäure als Flüssigkeit, welche bei den stärksten Kältegraden nicht fest wird. Unter dem Einflusse des Tageslichts setzt sich daraus bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb 24 Stunden Schwefel in Krystallnadeln ab. Sie siedet in der verschlossenen Röhre bei 37,5° C., und trennt sich dabei in eine leichtere bräunlich gelbe und eine schwerere braune Schicht; zu gleicher Zeit destillirt flüssige schweflige Säure mit wenig wasserfreier Schwefelsäure in den kältern Schenkel über, während in dem andern Schenkel eine Abscheidung von Schwefel stattfindet.

Die wasserfreie Schwefelsäure bildet ferner mit einem Zehntel ihres Gewichts Jod eine schöne grüne Verbindung, welche krystallisirt erhalten werden kann.

B. Schwefelsäurehydrate.

Die wasserfreie Schwefelsäure besitzt eine sehr energische Verwandtschaft zum Wasser. Obgleich sie sich in jedem Verhältniss darin löst und damit mischt, so lassen sich doch mehrere Verbindungen nach festen chemischen Proportionen, mehrere Hydrate unterscheiden:

Subhydrat . . . . $HO.2\,SO_3$
Rauchende Schwefelsäure oder
Nordhäuser Vitriol . . . $HO.SO_3 + {}^1/_x SO_3$
Monohydrat . . . . $HO.SO_3$
Englische Schwefelsäure . . . $HO.SO_3 + {}^1/_x HO$
Bihydrat oder Eisöl . . . . $2\,HO.SO_3$ oder $HO.SO_3 + HO$
Trihydrat . . . . $3\,HO.SO_3$ oder $HO.SO_3 + 2\,HO$.

Wird der Wassergehalt noch grösser, so hat man verdünnte Schwefelsäure.

Diese Hydrate unterscheiden sich zwar nicht wie die Hydrate der Phosphorsäure durch eine grosse Verschiedenheit in den chemischen Eigenschaften von einander, und geben namentlich nicht, wie diese, Salze von verschiedener Zusammensetzung; dagegen nöthigt uns doch der Umstand, sie für feste chemische Verbindungen zu halten, dass sie sämmtlich von einander verschiedene, aber constante Siedepunkte zeigen, und bei Temperaturerniedrigung in festem Zustande krystallisirt erhalten werden. Die beiden wichtigsten Hydrate sind die rauchende und die englische Schwefelsäure, welche die Ausgangspunkte für die Darstellung aller anderen sowie der wasserfreien Säure selbst sind.

1. Schwefelsäuresubhydrat.

Formel: $HO.2\,SO_3$. Dasselbe bildet sich in Form einer durchsichtigen krystallinischen Masse, wenn wasserfreie Schwefelsäure mit wenig Wasser in Berührung kommt; die Einwirkung ist jedoch so heftig, dass die Vereinigung unter Feuererscheinung statt-

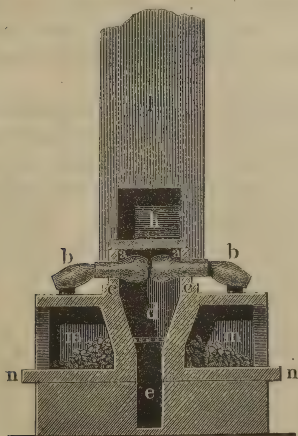
findet. Das Subhydrat findet sich ferner in grosser Menge in dem Nordhäuser Vitriol, und krystallisirt daraus, wenn man dasselbe unter 0^0 abkühlt (Mitscherlich). Es wird, nach Gmelin, auch erhalten durch anhaltendes Erhitzen der englischen Schwefelsäure bei 130^0 C. Für sich erhitzt, zerfällt es in wasserfreie und wasserhaltende Schwefelsäure. Nach Marignac krystallisirt dasselbe aus dem bei der Destillation des rauchenden Vitriolöls zuerst übergehenden Destillate bei gewöhnlicher Temperatur; es schmilzt bei 35^0 C.

2. Rauchende Schwefelsäure.

Nordhäuser, oder rauchendes Vitriolöl, sächsische Schwefelsäure. Diese Säure wurde früher vorzugsweise unweit Nordhausen am Harz dargestellt, daher auch der Name; jetzt wird sie besonders in Böhmen in grösserer Menge gewonnen. Was ihre Zusammensetzung betrifft, so kann dieselbe durch die Formel $HO.SO_3 + {}^1/_x SO_3$ ausgedrückt werden, wonach sie ein Gemenge von Schwefelsäurehydrat mit wasserfreier Schwefelsäure ist.

Bei der Destillation des von seinem Krystallwasser zum grössten Theile befreiten Eisenvitriols findet zuerst eine Entwickelung von schwefliger Säure statt, indem das Eisenoxydul auf Kosten eines Aequivalents Sauerstoff von einem Theile der Schwefelsäure in Eisenoxyd übergeführt wird ($2FeO.SO_3$ geben $Fe_2O_3.SO_3 + SO_2$), und darauf Dämpfe übergehen, welche sich in der Vorlage zu rauchendem Vitriol verdichten, so dass zuletzt nur noch reines Eisenoxyd, sogenanntes *Caput mortuum* oder *Colcothar Vitrioli*, in der Retorte zurückbleibt. Wie man aus der obigen Gleichung ersieht, wird auf diese Weise im günstigsten Falle nur die Hälfte der in dem reinen Eisenvitriol enthaltenen Schwefelsäure gewonnen; die Ausbeute wird daher bedeutend erhöht, wenn man die Oxydation des Eisenoxyduls in Eisenoxyd nicht auf Kosten des Sauerstoffs der Schwefelsäure, sondern durch den Sauerstoff der Luft bewerkstelligt, und das so gebildete schwefelsaure Eisenoxyd der Destillation unterwirft, wie dies auch in den Vitriolölfabriken geschieht. Man verwendet daselbst zur Fabrication des Vitriolöls den unreinen Eisenvitriol, welcher durch Eindampfen der Mutterlaugen erhalten wird und hauptsächlich schwefelsaures Eisenoxyd mit wenig schwefelsaurer Thonerde enthält. Das letztere Salz verliert zwar auch in der Hitze seine Schwefelsäure, allein in Form von schwefliger Säure und Sauerstoff, so dass die Ausbeute an Schwefelsäure dadurch nicht vermehrt, wohl aber das Product durch schweflige Säure verunreinigt wird.

Fig. 50.



Die Destillation aus Eisenvitriol geschieht in den Fabriken im Grossen aus röhrenartigen Retorten von Schmelztiegelmasse, Fig. 50, *a*, in deren Hals man thönerne Vorlagen *b* von ähnlicher Form einführt, damit nichts von dem Lutum aus Thon in die Säure fallen kann. Diese Retorten liegen in

zwei Reihen so neben einander in einem Galeerenofen, dass auf jeder Seite drei über einander befindliche Reihen von Retorten unmittelbar dem Feuer ausgesetzt sind. Auf diese Weise enthält ein Galeerenofen oft 120 bis über 200 solcher Retorten, welche sämmtlich mit den Hälsen eingemauert sind. Der Feuerraum *d* geht hinten in einen Schornstein aus; der hohle Raum *m* auf beiden Seiten des Feuerraumes, auf dessen Decke die Vorlagen ruhen, dient zum Entwässern des zur Destillation bestimmten Eisenvitriols. Das Füllen der Retorten geschieht mittelst blecherner Schaufeln, welche mit einer hölzernen Handhabe versehen sind; mit einem Kratzeisen nimmt man nach beendigter Destillation den Rückstand, bestehend aus unreinem Eisenoxyd, *Colcothar vitrioli* oder *Caput mortuum*, heraus.

Jede Retorte enthält etwa $2^{1}/_{2}$ Pfd. des getrockneten Eisensalzes, und die Ausbeute an Vitriolöl beträgt etwa 45 bis 50 Procent. Eine vollständige Destillation dauert 24 bis 36 Stunden. Enthält das Eisensalz noch etwas Wasser, so erhitzt man die Retorte zuerst ohne Vorlage, so lange noch Wasserdämpfe daraus entweichen; sobald Schwefelsäure übergeht, was an den dicken, weissen Nebeln leicht zu erkennen ist, legt man die Vorlage vor. Früher schlug man, bei Anwendung von ganz ausgetrocknetem Eisenvitriol, etwas Wasser in den Vorlagen vor, jetzt aber, bei dem niedrigen Preise der englischen Schwefelsäure, schlägt man vortheilhafter diese in den Vorlagen vor, und destillirt wasserfreie Schwefelsäure aus trockenem Eisensalz in dieselbe. Dies ist insofern wohl zu beachten, als alle Verunreinigungen, welche sich in der englischen Schwefelsäure finden, namentlich Blei und Arsen, auch in das daraus bereitete rauchende Vitriolöl übergehen.

In Frankreich stellt man in neuerer Zeit die rauchende Schwefelsäure durch Destillation des bei höherer Temperatur getrockneten sauren schwefelsauren Natrons dar, welche gleichfalls in thönernen Retorten ausgeführt wird; die Vorlagen sind in der Regel von Steingut.

Die Concentration des Vitriolöls, d. i. der Gehalt desselben an Schwefelsäure, hängt sowohl von dem Grade der Trockenheit des angewandten Rohmaterials ab, als auch selbstverständlich von der Menge der Säuredämpfe, welche man in dem vorgeschlagenen Wasser oder in der englischen Schwefelsäure condensirt. Jedenfalls aber muss das Vitriolöl, um rauchend zu sein, weniger als 1 Aeq. Wasser auf 1 Aeq. Schwefelsäure enthalten.

Das Nordhäuser Vitriolöl ist eine dickflüssige, durch organische Substanzen in der Regel etwas bräunlich gefärbte, äusserst ätzende und saure Flüssigkeit von etwa 1,854 specif. Gewicht; an der Luft stösst dasselbe dicke, weisse Nebel aus, indem die daraus verdunstende wasserfreie Säure mit der atmosphärischen Feuchtigkeit das Hydrat bildet, welches viel weniger flüchtig ist und in Form von Nebelbläschen sich abscheidet. Kühlt man das Vitriolöl unter 0^{0} ab, so scheiden sich darin Krystalle des Subhydrats, $HO . 2SO_3$, aus (Mitscherlich). Nach Marignac krystallisirt bei dem Erkalten von Schwefelsäure, welche auf 1 Aeq. wasserfreie Säure etwas weniger als 1 Aeq. Wasser enthält, bei — 4^{0} bis — 6^{0} C. das Monohydrat heraus, während eine an wasserfreier Säure reichere Schwefelsäure flüssig bleibt. — Nach H. Ludwig scheiden sich aus rauchender Schwefelsäure bei — 10^{0} C. Krystalle von der Zusammensetzung $3HO . 4SO_3$ ab, deren

Schmelzpunkt bei 10° C. liegt (s. unten). Aus dieser geschmolzenen Masse setzen sich beim Erkalten andere Krystalle von der Zusammensetzung $6HO.7SO_3$ ab, welche bei 10°,75 C. schmelzen. Bei 40° bis 50° C. siedet das Vitriolöl (Bussy), wobei wasserfreie Schwefelsäure fortgeht, während Monohydrat zurückbleibt. Den Gehalt an wasserfreier Schwefelsäure fand Wittstein bei 1,854 specif. Gewicht = 10,7 Proc. Mit wenig Wasser zusammengebracht, verwandelt es sich unter sehr starker Erhitzung in Monohydrat; tropft man dasselbe in Wasser, so hört man ein Zischen wie beim Eintauchen eines glühenden Metalls in Wasser; hierdurch unterscheidet es sich sofort von der englischen Schwefelsäure. Organische Substanzen werden augenblicklich davon zerstört resp. verkohlt.

Die Nordhäuser Schwefelsäure wird hauptsächlich in der Färberei benutzt zum Auflösen des Indigos, von welchem Farbestoff 4 Thle. derselben gerade so viel lösen, als 8 Thle. gewöhnlicher englischer Schwefelsäure. Zu vielen Zwecken, wie z. B. zur Füllung der Döbereiner'schen Zündmaschinen, ist sie jedoch ganz unbrauchbar, indem eine daraus dargestellte verdünnte Schwefelsäure, wegen des Gehalts an schwefliger Säure, in Berührung mit Zink und Eisen nicht reines, sondern ein mit Schwefelwasserstoffgas verunreinigtes Wasserstoffgas liefert.

Im Anhang ist hier noch des Hydrats $3HO.4SO_3$ (s. oben) zu erwähnen, welches, nach Jacquelain, auch erhalten wird durch Einleiten des Dampfes von wasserfreier Schwefelsäure in sehr reines Einfach-Schwefelsäurehydrat. Selbst wenn man hierbei alle Ursachen der Färbung durch organische Stoffe vermeidet, nimmt dieses resultirende Schwefelsäurehydrat stets eine hellbraune Farbe an. Hierauf bringt man die Masse schnell zwischen zwei Platten von durchgeglühtem Porcellan und setzt dieselbe unter eine mit einer Glasplatte verschlossene Glocke über frisch bereitetes Einfach-Schwefelsäurehydrat. Nach ungefähr 14 Tagen hat sich obiges Hydrat in durchsichtigen prismatischen Krystallen ausgeschieden, welche an der Luft stark rauchen und in einem zugeschmolzenen Röhrchen bei 26° C. schmelzen.

3. Schwefelsäuremonohydrat.

Erstes Schwefelsäurehydrat. Zusammensetzung: $HO.SO_3$ oder $H_2S_2O_8 = \left.\begin{matrix}S_2O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$. Dieses Hydrat kann sowohl aus dem Nordhäuser rauchenden Vitriolöl, als auch aus der englischen Schwefelsäure dargestellt werden (vergl. unten). Nachdem man aus dem ersteren die wasserfreie Säure abdestillirt hat, erhitzt man die in der Retorte zurückbleibende Säure in einer Schale von Porcellan oder Platin so lange, bis der Siedepunkt nicht mehr steigt, sondern auf 326° C. constant bleibt. Alsdann hat man obiges Hydrat im unreinen Zustande; durch Destillation wird dasselbe in den meisten Fällen rein erhalten.

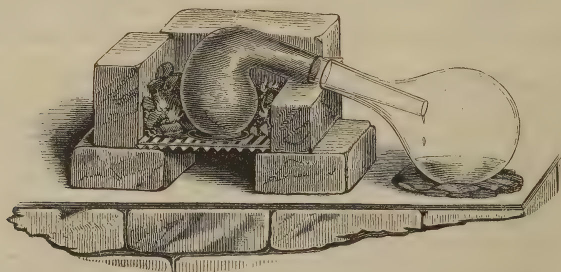
Beim Erhitzen der englischen Schwefelsäure entweicht zuerst eine verdünntere Säure unter fortwährendem Steigen des Siedepunktes. Sobald der letztere sich constant auf ungefähr 326° C. erhält, befindet sich im Rückstande das Monohydrat, welches unverändert verdampft und durch Destillation rein erhalten werden kann. Erfahrungsmässig muss man erst etwa den fünften Theil des Volumens der ursprünglichen Menge der englischen Schwefelsäure abdestilliren, um alsdann bei fort-

gesetzter Destillation in einer neuen Vorlage das reine Monohydrat zu erhalten. Natürlich muss man sich durch Beobachtung des Siedepunktes, sowie des specif. Gewichts überzeugen, ob das Destillat wirklich diese Concentration besitzt.

Früher nahm man diese Destillation der concentrirten Säure in grossen Retorten aus einer Sandcapelle vor. Da indessen Retorten von bedeutender Grösse in der Regel sehr dünn im Glase sind, namentlich in Betracht des sehr bedeutenden Gewichts der darin enthaltenen Schwefelsäure, so hat man dieselben gegen kleinere und dabei stärkere vertauscht. Um das bei der Destillation in Folge der Ausscheidung fester Körper (schwefelsaures Bleioxyd und schwefelsaures Eisenoxyd) eintretende heftige und gefährliche Stossen zu vermeiden, bringt man in die Retorte eine Spirale von Platindraht (Gay-Lussac), oder, nach Lembert, feine Stückchen Quarz, oder man setzt der Säure in der Retorte $^1/_7$ bis $^1/_5$ ihres Gewichts wasserfreies schwefelsaures Kali oder Natron zu, destillirt $^2/_3$ bis $^3/_4$ der Säure ab und giebt dann wieder eine neue Quantität derselben hinzu. Man kann jedoch, wie Berzelius gezeigt hat, die Destillation der Schwefelsäure unmittelbar über freiem Feuer vornehmen, ohne dass selbst bei Ausscheidung von schwefelsaurem Bleioxyd und schwefelsaurem Eisenoxyd während dieser Operation irgend welches Stossen erfolgt, wenn man Sorge trägt, dass das Sieden nicht vom Boden, sondern von den Seitenwänden der Retorte aus stattfindet. Zu diesem Ende stellt man die Retorte auf einen oben abgeschnittenen, sehr stumpfen Kegel von Blech, so dass der Boden in dem Ausschnitte liegt und also nicht von dem Feuer getroffen wird, oder noch besser, man legt die Retorte auf eine Blechröhre oder Thonröhre von entsprechender Weite, welche auf den Rost eines Windofens gestellt wird. Will man die Destillation in einem Sandbade vornehmen, so richtet man es so ein, dass unter der Retorte die Sandschichte viel stärker ist als an den Seiten, damit das Sieden von hier und nicht vom Boden aus erfolgt. Nach einem andern Vorschlag soll man zu demselben Zweck unter die Retorte Asche (als schlechten Wärmeleiter) bringen, und an die Seiten Sand.

Sehr zweckmässig, mit der grössten Sicherheit und einem verhältnissmässig sehr geringen Aufwand an Kohlen lässt sich die Destillation

Fig. 51.



aus einer mit Lehm beschlagenen Retorte über freiem Feuer ausführen, Fig. 51 [1]). Die Retorte liegt in einem aus einem Rost und Ziegelsteinen zu-

[1]) Nach Otto ist es vortheilhaft, zu den ersten Anstrichen einen Lehmbrei zu nehmen, welcher etwas kohlensaures Natron oder Borax enthält, indem man dem

sammengestellten Feuerloche auf einem umgekehrten Schmelztiegeldeckel, welcher die directe Einwirkung des Feuers auf den Boden verhindert. Der Retortenhals muss bis in den Bauch der Vorlage reichen, damit die übergehenden Dämpfe nicht direct den Hals der Vorlage treffen, und damit die übergehenden Tropfen in die schon überdestillirte Säure fallen. Damit die Vorlage nicht unmittelbar mit dem heissen Retortenhalse in Berührung kommt, bringt man zwischen beide eine Schicht von faserigem Asbest. Das Feuer muss so regulirt werden, dass die übergehenden Dämpfe vollständig condensirt werden. Die Vorlage legt man zweckmässig zur Abkühlung in eine Schale mit kaltem Wasser. Wittstein hat es vortheilhaft gefunden, in die Retorte mit Schwefelsäure einen Glasstab zu bringen, der über die Oberfläche der Säure hervorragt; die Destillation soll so leichter von statten gehen. Osann bringt einen Platindraht in die Säure, der den Boden der Retorte berührt und zugleich über die Oberfläche der Säure hervorragt; man kann die Destillation nach ihm dann über einer Lampe mit doppeltem Luftzug vornehmen.

Das Schwefelsäurehydrat ist eine farblose und geruchlose Flüssigkeit von ölartiger Consistenz, welche an der Luft nicht raucht. Das specif. Gewicht beträgt bei 15° C. 1,8426 (Bineau); der Siedepunkt liegt bei 326° C. (Dalton), nach Jacquelain bei 310° C., nach andern Angaben bei 320° C. In offenen Gefässen erstarrt dasselbe beim Umrühren bei 0°, in zugeschmolzenen Glasröhren dagegen noch nicht bei — 40° C. (Jacquelain). Nach den neusten Versuchen von Marignac erhält man das Hydrat $HO . SO_3$ weder beim Erhitzen der rauchenden, noch der englischen Schwefelsäure, sondern es bleibt eine Säure von etwas grösserem Wassergehalte, von ungefähr $1^1/_{12}$ bis $1^1/_9$ Aeq. Wasser. Diese letztere aber, auf ungefähr 0° abgekühlt, giebt grosse prismatische Krystalle des Monohydrats, welche, nachdem die Mutterlauge abgetropft ist, durch wiederholtes Schmelzen und Erkalten rein zu erhalten sind. Dieses Hydrat schmilzt bei 10°,5 C., aber es besitzt im hohen Grade die Fähigkeit, noch unter dieser Temperatur flüssig zu bleiben. Selbst durch Schütteln wird die Krystallisation nicht befördert. Bringt man aber einen Krystall in die flüssige Säure, so erstarrt dieselbe augenblicklich, und die Temperatur steigt dabei auf 10°,5 C. Eine sehr geringe Menge Wasser erniedrigt den Schmelzpunkt auf 0°. Bemerkenswerth ist, dass das Monohydrat beim Erhitzen in einer Retorte etwa 3 Proc. wasserfreie Schwefelsäure ausgiebt, unter Zurücklassung der Säure von ungefähr $1^1/_{12}$ Aeq. Wassergehalt, woher es auch rührt, dass weder rauchende, noch englische Schwefelsäure dieses Hydrat hinterlassen. Es raucht nicht an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur, aber schon bei 30° bis 40° C. zeigen sich Nebel. Das Sieden beginnt bei etwa 290° C.; das Thermometer steigt aber rasch bis ungefähr 338° C., wo dann nicht mehr Dämpfe von wasserfreier Säure übergehen (Marignac).

Das *Acidum sulfuricum rectificatum* der Officinen, welches durch Rectification der englischen Schwefelsäure dargestellt wird, enthält meistens

---

Wasser zum Anrühren des Lehms eines jener Salze zusetzt. Dieselben kitten in hoher Temperatur die Theilchen des Beschlags und befestigen dieselben an dem Glase. Der Beschlag braucht nur einige Linien dick zu sein, und muss den Bauch sowie den Theil des Retortenhalses umhüllen, welcher von den heissen Gasen des Feuers getroffen werden kann.

etwas mehr Wasser als das Einfach-Hydrat, und hat in der Regel ein specif. Gewicht von 1,82 bis 1,83, sowie einen dieser Concentration entsprechenden niedrigeren Siedepunkt. In Betreff der Prüfung auf ihre Reinheit gilt dasselbe, wie bei der englischen Schwefelsäure (s. diese, S. 499).

4. Englische Schwefelsäure,

concentrirte Schwefelsäure. Englisches oder gewöhnliches, nicht rauchendes Vitriolöl, *Acidum sulphuricum anglicum*. Zusammensetzung: $HO . SO_3 + {}^1/_x HO$. In weit grösserem Maassstabe als durch Destillation von Eisenvitriol, gewinnt man Schwefelsäure durch unmittelbare Oxydation des Schwefels, resp. der schwefligen Säure. Weil diese Bereitungsweise im Grossen zuerst in England angewendet wurde, so erhielt die dadurch erzielte Säure den Namen »englische Schwefelsäure«.

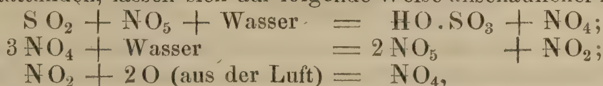
Durch Verbrennung von Schwefel in Sauerstoffgas oder in atmosphärischer Luft entsteht immer nur schweflige Säure; letztere kann jedoch auf mehrfache Weise in Schwefelsäure übergeführt werden. So bildet sich, nach Philipps, Schwefelsäure, wenn man ein Gemenge von gasförmiger schwefliger Säure und atmosphärischer Luft bei erhöheter Temperatur über Platinschwamm oder auch über dichtes Platin mit absolut reiner Oberfläche leitet. Dieser Chemiker gründete hierauf eine Methode zur Darstellung der englischen Schwefelsäure im Grossen, welche jedoch bis jetzt noch nicht zur Anwendung gekommen ist. Man treibt hiernach die durch Verbrennen von Schwefel oder durch Rösten von Schwefelkies erzeugte schweflige Säure, gemengt mit einem Ueberschusse von atmosphärischer Luft, mittelst eines Gebläses durch eine erhitzte Röhre, welche mit Platinschwamm oder Kugeln aus feinem Platindraht gefüllt ist. Zur Verdichtung der mit Stickgas und atmosphärischer Luft gemengten Schwefelsäuredämpfe lässt man dieselben in einen langen, engen, aufrechten bleiernen Cylinder treten, welcher mit Kieselsteinen angefüllt ist, die man durch einen continuirlichen dünnen Strahl von Wasser feucht erhält.

Eine dem Platin ähnliche Wirkung zeigen manche poröse Körper, sowie manche Metalloxyde. So hat vor einigen Jahren Schneider in Belgien die Erfindung gemacht, die Schwefelsäure auf sehr einfache Weise so darzustellen, dass er das Gemenge von schwefliger Säure und atmosphärischer Luft durch ein System von Röhren leitet, welche mit besonders präparirtem, vielleicht platinirtem (es ist hierüber nichts Näheres angegeben) Bimsstein gefüllt sind. Man erhält hierbei ein sehr reines Product. — Besondere Beachtung für die Bereitung der Schwefelsäure im Grossen verdient die bereits erwähnte, von Mahla beobachtete leichte Bildungsweise derselben bei dem Ueberleiten von trockenem Schwefligsäuregas und Luft über ein durch Fällung erhaltenes, erhitztes Gemenge von Kupferoxyd und Chromoxyd (s. S. 480).

Alle diese Methoden haben noch keine praktische Anwendung gefunden, die einzige bis jetzt im Grossen und allgemein gebräuchliche Darstellungsmethode der englischen Schwefelsäure gründet sich auf die Wechselwirkung zwischen Schwefligsäuregas, Salpetersäure, Wasser und Sauerstoff, in Folge deren, wenigstens nach der Theorie, eine fast unbegrenzte Menge des ersteren durch ein Minimum Salpetersäure ununterbrochen in Schwefelsäure übergeführt werden kann.

Clement und Désormes waren es, welche zuerst die richtige Erklärung dieses für die Technik so bedeutenden und wichtigen Processes gaben. Trifft nämlich Schwefligsäuregas mit concentrirter Salpetersäure (von 1,38 specif. Gewicht) zusammen, so oxydirt sich 1 Aeq. schweflige Säure auf Kosten eines Aequivalents Sauerstoffs der Salpetersäure zu Schwefelsäure. Die hierbei gleichzeitig auftretenden Dämpfe von Untersalpetersäure und die vorhandene überschüssige schweflige Säure wirken nun nicht weiter auf einander ein; lässt man jedoch zu diesem Gasgemenge Wasserdampf treten, so zerlegt sich bekanntlich die Untersalpetersäure in der Weise, dass aus 3 Aeq. derselben 2 Aeq. Salpetersäure und 1 Aeq. Stickoxydgas entstehen, und es kann dann eine weitere Menge schwefliger Säure durch die gebildete Salpetersäure oxydirt werden. Dieser Cyclus von Zersetzungen wiederholt sich so lange, bis nach Verlauf einer bestimmten Zeit, in Folge der allmäligen Desoxydation des grössten Theils der ursprünglichen Salpetersäuremenge zu Stickoxydgas, sich nur noch ein Minimum derselben regeneriren kann. Ist jedoch zugleich auch eine gewisse Menge Sauerstoff oder atmosphärische Luft vorhanden, so wird das Stickoxydgas im Augenblicke seiner Entstehung aus Untersalpetersäure und Wasser sofort auch wieder in Untersalpetersäure verwandelt durch Aufnahme des vorhandenen Sauerstoffs, so dass nun der unbegrenzten Regeneration der Salpetersäure und folglich auch der Bildung einer unbegrenzten Menge von Schwefelsäure aus einer und derselben geringen Menge von Salpetersäure theoretisch Nichts im Wege steht. Sobald der Process der Schwefelsäurebildung durch ein Minimum von Salpetersäure einmal eingeleitet ist, so wird unter Erfüllung der übrigen Bedingungen, im ferneren Verlaufe des Processes nur der von dem Stickoxydgas aus der Luft aufgenommene Sauerstoff zur weiteren Bildung der Schwefelsäure verwendet.

Diese Vorgänge, wie sie aber nur bei Gegenwart von hinreichend Wasser stattfinden, lassen sich auf folgende Weise anschaulicher machen,



$$SO_2 + NO_5 + \text{Wasser} = HO.SO_3 + NO_4;$$
$$3\,NO_4 + \text{Wasser} = 2\,NO_5 + NO_2;$$
$$NO_2 + 2\,O\ (\text{aus der Luft}) = NO_4,$$

welche letztere Säure durch Wasser wieder sofort in Salpetersäure und Stickoxyd zersetzt wird.

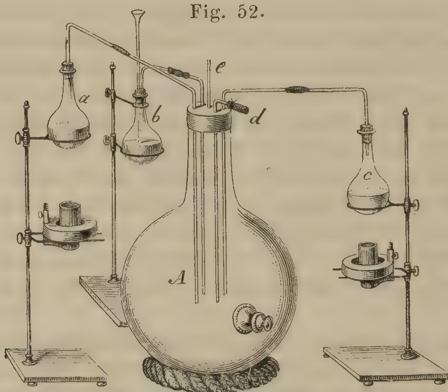
Die Salpetersäure wird also durch schweflige Säure zu Untersalpetersäure (NO_4) reducirt, welche unter Einfluss des Wassers in Salpetersäure und Stickoxyd zerfällt; das letztere geht durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft seinerseits wieder in Untersalpetersäure über, welche dann auch durch Wasser zersetzt wird, wobei wieder Stickoxyd frei wird, das bei nacheinander folgender Einwirkung von Luft und Wasser wieder neue Mengen Salpetersäure giebt. Es geht hier also unter Einfluss von Luft und Wasser nach und nach alle Untersalpetersäure in Salpetersäure über. Die Umwandlung von Stickoxyd in Untersalpetersäure ist also einestheils an das Vorhandensein einer hinreichenden Menge Luft und Wassers geknüpft und für den dauernden Verlauf der Schwefelsäurebildung unbedingt nöthig, weil bei Mangel an Wasser die gebildete concentrirte Schwefelsäure den Dampf der Untersalpetersäure mit grosser Begierde absorbirt, und sich damit zu einer krystallinischen Verbindung, den sogenannten Bleikammerkrystallen (s. S. 506), vereinigt. Die so gebundene Untersalpetersäure, resp. salpetrige

Säure, ist dann für den weiteren Process verloren. Bei Mangel an Luft oxydirt sich das Stickoxyd nicht wieder. Nach der älteren Ansicht giebt die Untersalpetersäure mit schwefliger Säure und Wasser Schwefelsäure und Stickoxyd ($2 SO_2 + NO_4 = 2 SO_3 + NO_2$), und ist hiernach also die Untersalpetersäure unmittelbar das Oxydationsmittel.

Die wesentlichsten Erfordernisse zur Darstellung der Schwefelsäure sind also: schweflige Säure, Stickoxydgas, Sauerstoff (atmosphärische Luft) und Wasser; das Stickoxydgas bildet den Vermittler, durch welchen der Sauerstoff der Luft zur schwefligen Säure gelangt. Man erhält es in den Fabriken stets durch Zersetzung von Salpetersäure. Die schweflige Säure wird meistentheils durch Verbrennen von Rohschwefel gewonnen; seit mehreren Jahren verwendet man hiezu an einigen Orten auch Schwefelkies, FeS_2.

Das Wesentlichste der im Vorhergehenden mitgetheilten Theorie der Schwefelsäurebildung lässt sich mit Hülfe des Apparates Fig. 52 veranschaulichen.

Fig. 52.



Die Materialien zur Entwickelung der schwefligen Säure: Kupferblech und englische Schwefelsäure, befinden sich in dem kleinen Kolben *a*. Der Kolben *b* dient zur Entwickelung von Stickoxydgas; derselbe enthält ebenfalls Kupfer und so viel Wasser, dass dadurch die untere Oeffnung der Trichterröhre, die fast auf den Boden reicht, abgesperrt ist. Zur Entwickelung des Stickoxydgases giesst man wässerige Salpetersäure von 1,20 specif. Gewicht durch die Trichterröhre ein. Der Kolben *c* enthält das zur Bildung des Wasserdampfes nöthige Wasser. In dem Ballon *A* treten die schweflige Säure, der Untersalpetersäuredampf, Wasserdampf und die atmosphärische Luft in Wechselwirkung. Derselbe ist mit einem Korke oder einem Stöpsel aus Speckstein verschlossen, durch welchen, wie die Figur zeigt, fünf Glasröhren hindurchgehen. Drei derselben werden mittelst Röhren aus vulcanisirtem Kautschuk mit den kleinen Kolben *a*, *b* und *c* in Verbindung gesetzt; an die vierte Röhre *d* wird ein sich trichterförmig erweiterndes Kautschukrohr befestigt, welches zur Aufnahme der Düse eines Handblasebalges dient, wenn man Luft in den Ballon treiben will, oder es wird diese Röhre mit einem Luft enthaltenden Gasometer verbunden. Die fünfte Röhre *e* endlich gestattet dem bei dem Processe zurückbleibenden Stickstoff der Luft einen Ausweg.

Ist der Apparat gehörig zusammengestellt, so erhitzt man zuerst den Kolben *a* und giebt, sobald die Entwickelung der schwefligen Säure beginnt, durch die Trichterröhre des Kolbens *b* Salpetersäure auf das Kupfer, zur Entwickelung von Stickoxydgas. Sobald das letztere in den Ballon tritt, bildet es sofort mit dem atmosphärischen Sauerstoff rothe Dämpfe von Untersalpetersäure. Wenn nun das Schwefligsäuregas in den Ballon eintritt, so findet, wenn der Ballon sowie die Gase vollkommen trocken sind, nicht die geringste Einwirkung statt. Lässt man aber durch Erhitzen des Kolbens *c* ein wenig Wasserdampf hinzutreten, so beobachtet man sofort die Entstehung der erwähnten krystallisirten Verbindung, $NO_3 . 2 SO_3$ (s. Bleikammerkrystalle unter Substitutionsproducten der Schwefelsäure S. 506), welche die Wandungen des Ballons überzieht oder in Flittern oder als Nebel niederfällt. Dies ist der fehlerhafte Schwefelsäurebildungsprocess, welcher stets in Folge einer unzulänglichen Menge von Wasser eintritt. Vermehrt man jedoch nun den Zutritt des Wasserdampfes oder giesst man etwas Wasser durch die Röhre *e* in den Ballon, so werden jene Bleikammerkrystalle unter lebhaftem Aufbrausen in Stickoxyd und in salpetersäurehaltige, verdünnte Schwefelsäure zersetzt; letztere verwandelt sich bei Gegenwart einer hinreichenden Menge von Schwefligsäuregas in reine, salpetersäurefreie, verdünnte Schwefelsäure, ebenfalls unter Entwickelung von Stickoxydgas, da hier verdünnte Salpetersäure und schweflige Säure auf einander wirken. Auf diese Weise ist das Resultat des fehlerhaften Processes verbessert worden. Befindet sich daher gleich von Anfang an eine hinreichende Menge Wasser in dem Ballon, entweder indem man die Wandungen desselben stark mit Wasser befeuchtet oder mit der schwefligen Säure und dem Stickoxydgase sogleich eine grössere Menge von Wasserdampf eintreten lässt, so leuchtet ein, dass alsdann jene krystallisirte Verbindung gar nicht entstehen kann; das Endresultat der Wechselwirkung ist dann eine zwar verdünntere, aber reine salpetersäurefreie Schwefelsäure und Stickoxydgas. Dies ist der normale Gang des Schwefelsäurebildungsprocesses.

Wenn im Verlaufe des Processes der atmosphärische Sauerstoff nach und nach verbraucht wurde, ohne durch frischen Luftzutritt erneuert worden zu sein, so kann natürlich die Bildung von Untersalpetersäure nicht mehr erfolgen; der Ballon enthält dann ein Gemenge von Stickoxydgas, Stickgas und schwefliger Säure und die Schwefelsäurebildung muss aufhören. Bläst man dann durch die Röhre *d* mittelst eines Blasebalges wieder frische atmosphärische Luft ein, so bemerkt man sofort wieder die Bildung rother Dämpfe von Untersalpetersäure, und der Process kann, unter Erfüllung der übrigen Bedingungen, wieder seinen normalen Fortgang nehmen, d. h. ohne dass rothe Dämpfe sichtbar werden, weil jetzt die Bildung der Untersalpetersäure wieder zusammenfällt mit ihrer Zersetzung.

Bei aufmerksamer Verfolgung dieses ganzen Processes wird man es auch erklärlich finden, warum in der Praxis nicht eine und dieselbe geringe Menge von Stickoxydgas resp. Salpetersäure hinreichen kann, um eine unendliche Menge von schwefliger Säure in Schwefelsäure überzuführen. Es ist dies einmal in dem Stickstoffgehalt der atmosphärischen Luft begründet, wodurch ein unvermeidlicher Verlust an Stickoxydgas resultirt. Da nämlich letzteres, wenn es bei der Schwefelsäurebildung frei wird, sich dem Stickstoff beimengt, so wird es bei dem Einblasen von neuer

Luft in den Ballon mit dem aus *e* entweichenden Stickstoffgas wenigstens theilweise, soweit es nämlich nicht in Untersalpetersäure resp. Salpetersäure sich verwandelt, mit entweichen, so dass man genöthigt ist, von Zeit zu Zeit eine neue Menge Stickoxydgas in dem Kolben *b* zu entwickeln. Andererseits verliert aber das Stickoxydgas, selbst wenn auch nur augenblicklicher Mangel an Luft eintritt, 1 Aeq. Sauerstoff, und verwandelt sich in Stickoxydul, welches letztere an den obigen chemischen Processen keinen Antheil mehr nimmt. Hierin liegt also eine zweite Ursache des Verlustes an Stickoxydgas für den Schwefelsäurebildungsprocess. Auf welche Weise man in der Praxis diesem Uebelstande zum Theile begegnet, soll weiter unten mitgetheilt werden.

Wäre die Luft reines Sauerstoffgas, so würde man allerdings im Stande sein, mit einem Minimum von Stickoxydgas eine unbegrenzte Menge schwefliger Säure in Schwefelsäure zu verwandeln, wie sich durch obigen Apparat leicht zeigen lässt, wenn man die Röhre *d* mit einem Gasometer in Verbindung setzt, welches reines Sauerstoffgas enthält, und wenn man dann anfangs den Ballon mit Sauerstoff anfüllt. Schwefligsäuregas, Sauerstoffgas und Wasserdampf wirken nicht im mindesten auf einander ein, sobald aber zu diesem Gemenge nur eine einzige Blase Stickoxydgas tritt, so wird die schweflige Säure augenblicklich in Schwefelsäure übergeführt, und das Stickoxydgas findet sich unverändert wieder. Durch diesen Versuch erhält man erst die richtige Vorstellung von der wichtigen Rolle, welche das Stickoxyd bei diesem Processe spielt.

Dass man in dem Kolben *b* anstatt der Materialien zur Entwickelung von Stickoxydgas auch bloss concentrirte Salpetersäure bringen kann, ist selbstverständlich. Sobald beim Erhitzen die Dämpfe desselben mit dem Schwefligsäuregas in dem Ballon zusammentreffen, erfolgt sogleich die Bildung von Untersalpetersäuredämpfen, und der Process verläuft, wie bereits oben angegeben. Nur darf man in diesem Falle keine Röhren von vulcanisirtem Kautschuk anwenden zur Verbindung des Kolbens *b* mit dem Ballon.

Die durch gegenseitige Einwirkung von schwefliger Säure, Luft, Salpetersäure oder Stickoxyd und Wasserdampf erhaltene wässerige Säure, deren Fabrikation eingehender unter Schwefelsäure, Fabrikation der englischen (s. d. Art., S. 635 u. folgd.), beschrieben ist, wird durch Abdampfen concentrirt, und kommt dann im Handel unter dem angegebenen Namen als eine dickflüssige, ölartige, farblose oder durch organische Substanzen etwas braun gefärbte Flüssigkeit von stark saurem Geschmack, welche sehr ätzend und corrodirend wirkt. Beim Vermischen derselben mit Wasser entsteht eine beträchtliche Temperaturerhöhung. Ueber die Wärmemengen, welche sich beim Vermischen der Schwefelsäurehydrate mit verschiedenen Mengen von Wasser entwickeln, haben Hess, Graham, Abria, Favre und Silbermann, sowie Thomson eine Reihe von Versuchen angestellt, deren Resultate in nachfolgenden Tabellen zusammengestellt sind [1]).

[1]) Liebig u. Kopp, Jahresber. f. 1850, S. 31.

	Hess.	Graham.	Abria.	Favre und Silbermann.
$SO_3 + HO$	6 a	—	6,02 a	—
$SO_3 . HO + HO$	2 a	2 a	2,00 a	2,00 a
$SO_3 . 2HO + HO$	a	0,72 a	0,95 a	0,93 a
$SO_3 . 3HO + HO$	—	—	0,57 a	0,53 a
$SO_3 . 4HO + HO$	—	—	0,35 a	0,32 a
$SO_3 . 5HO + HO$	—	—	0,22 a	0,26 a
$3HO . SO_3 + 3HO_2$	a	1,35 a	—	—
$SO_3 . 6HO + xHO$	a	1,18 a	—	—

Die Einheit a ist bei den verschiedenen Forschern nicht dieselbe; Hess fand zuerst a = 38,9, später = 44,26 und hierauf 46,55; bei Abria ist a = 39,33, bei Favre und Silbermann = 32,55. Graham hat die Einheit gar nicht bestimmt

Wärmeentwickelung beim Vermischen von 1 Gramm Einfach-Schwefelsäurehydrat, $HO . SO_3$, mit Wasser, in Wärmeeinheiten (W. E.) nach Favre und Silbermann [1]).

	W. E.		W. E.
mit dem ersten 1/8 Aeq. Wasser	9,4	mit 4 Aeq. Wasser	122,2
„ „ zweiten 1/8 „ „	8,8	„ 5 „ „	130,7
„ „ ersten 1/4 „ „	18,8	„ 6 „ „	136,2
„ „ zweiten 1/4 „ „	17,2	„ 7 „ „	141,8
„ „ ersten 1/2 „ „	36,7	„ 8 „ „	145,1
„ „ zweiten 1/2 „ „	28,3	„ 9 „ „	148,5
„ . . . . . . 1 „ „	64,7	„ 10 „ „	148,4
„ . . . . . . 2 „ „	94,6	„ 11 „ „	148,7
„ . . . . . . 3 „ „	111,9		

Bei der Vermischung von 1 Gramm Bihydrat: $2HO . SO_3$, mit Wasser werden nach Favre und Silbermann folgende Wärmemengen entbunden:

	W. E.
Mit dem ersten 1/4 Aeq. Wasser	9,2
„ „ zweiten 1/4 „ „	7,8
„ „ ersten 1/2 „ „	17,3
„ „ zweiten 1/2 „ „	12,3

Die bei dem Vermischen von 1 Gramm Trihydrat: $3HO . SO_3$, mit dem ersten 1/2 Aeq. Wasser entwickelten Wärmeeinheiten fanden Favre und Silbermann = 9,5, mit dem zweiten 1/2 Aeq. = 7,6.

Thomson [2]) fand bei dem Vermischen der verschiedenen Schwefelsäurehydrate mit durchschnittlich 500 Aeq. Wasser folgende Zahlen:

$HO . SO_3$ mit viel Wasser	1078	im Mittel aus 6 Versuchen
$2HO . SO_3$ „ „ „	678	„ „ „ 4 „
$4HO . SO_3$ „ „ „	393	„ „ „ 3 „
$6HO . SO_3$ „ „ „	280	„ „ „ 4 „

Zieht man die drei letzteren Werthe von dem ersten ab, so berechnen sich folgende mit den von Favre und Silbermann direct gefundenen übereinstimmende Wärmemengen:

1) Compt. rend. T. XXIV, p. 1081 ff. — 2) Liebig u. Kopp, Jahresber. f. 1853, S. 32.

	nach Thomson	nach Favre u. Silbermann
$HO.SO_3$ mit HO . . .	400	396
$HO.SO_3$ „ $3HO$ . . .	685	685
$HO.SO_3$ „ $5HO$ . . .	798	800

Die englische Schwefelsäure hat in Bezug auf den Wassergehalt keine constante Zusammensetzung; man drückt dieselbe am besten durch die Formel $HO.SO_3 + {}^1/_x HO$ aus. Sie hat in der Regel ein specif. Gewicht von ungefähr 1,83 und enthält dann 75 Proc. wasserfreie Säure oder 92 bis 94 Proc. Monohydrat. In diesem Falle kann man sie zusammengesetzt betrachten: $3HO.2SO_3$ oder $4HO.3SO_3$. Das Aequivalent beträgt alsdann 53,5 oder 52, womit man dieselbe bei Arbeiten in Rechnung zu bringen hat. Erhitzt man diese Säure zum Sieden, so verflüchtigt sich anfangs eine verdünntere Säure daraus in dicken weissen Nebeln unter fortwährendem Steigen des Thermometers. Sobald der Siedepunkt constant auf 326° C. bleibt, ist die zurückbleibende Säure das Monohydrat: $HO.SO_3$ (vergl. S. 489), welches bei dieser Temperatur unverändert verdampft.

5. Mehrfach-Schwefelsäurehydrate.

1) Schwefelsäurebihydrat, $2HO.SO_3$ oder $HO.SO_3 + HO$. Wird erhalten entweder durch Vermischen des Monohydrats mit Wasser in dem erforderlichen Verhältnisse, oder auch durch Verdampfen von verdünnterer Schwefelsäure bei einer unter 200° C. bleibenden Temperatur (Graham). Das specif. Gewicht des Hydrats bei 15° C. = 1,785; sein Siedepunkt liegt bei 224° C., wobei dasselbe jedoch nicht unverändert vergast, sondern es verdampft Wasser, und der Tension entsprechend Schwefelsäurehydrat, so dass also der Rückstand immer concentrirter wird, bis zuletzt Monohydrat zurückbleibt. Es erstarrt bei + 8° C. zu einer krystallinischen Masse, und scheidet sich aus der englischen Schwefelsäure des Handels sowie aus der rectificirten Säure mit etwas mehr als 1 Aeq. Wasser wenige Grade unter 0° in grossen, regelmässigen rhombischen Prismen aus, während in der Mutterlauge nun das Monohydrat enthalten ist (Wackenroder). Diese grosse Neigung des Bihydrats, auszukrystallisiren, kann zur Darstellung der reinen Schwefelsäure benutzt werden (Hayes, s. S. 501).

2) Schwefelsäuretrihydrat. Zusammensetzung: $3HO.SO_3$. Es wird erhalten durch directe Vermischung oder durch Verdampfen einer verdünnteren Säure im luftleeren Raume unter 100° C. Das specif. Gewicht ist 1,666 (Jacquelain); es fängt an bei ungefähr 170° C. zu sieden.

3) Ferner nimmt man noch ein Hydrat $4HO.SO_3$ mit dem specif. Gewicht von 1,568, ein Hydrat $5HO.SO_3$ mit dem specif. Gewicht 1,490 und ein Hydrat $6HO.SO_3$ mit dem specif. Gewicht 1,431 an. Alle Hydrate, welche mehr als 2 Aeq. Wasser enthalten, erstarren noch nicht bei — 20° C., und gerade dieser Widerstand gegen das Gefrieren bei einer Temperatur von — 20° und — 40° C. spricht dafür, dass alle diese Producte in der That wirkliche chemische Verbindungen sind (Jacquelain).

Diese Hydrate verhalten sich beim Sieden wie das Bihydrat, sie verlieren zuerst Wasser und etwas Schwefelsäurehydrat, und bei steigendem Siedepunkt bleibt zuletzt Einfach-Schwefelsäurehydrat im Rückstande.

Nachstehende Tabelle giebt die Resultate der Versuche von Bi-

neau über das specifische Gewicht der Gemische aus Schwefelsäurehydrat und Wasser:

Tabelle über das specifische Gewicht der Schwefelsäure bei verschiedenem Gehalte an Säurehydrat bei 15° C.

Säurehydrat.	Specif. Gewicht.	Wasserfreie Säure.	Säurehydrat.	Specif. Gewicht.	Wasserfreie Säure.
100	1,8426	81,63	50	1,398	40,81
99	1,8420	80,81	49	1,3886	40,00
98	1,8406	80,00	48	1,379	39,18
97	1,8400	79,18	47	1,370	38,36
96	1,8384	78,36	46	1,361	37,55
95	1,8376	77,55	45	1,351	36,73
94	1,8356	76,73	44	1,342	35,82
93	1,834	75,91	43	1,333	35,10
92	1,831	75,10	42	1,324	34,28
91	1,827	74,28	41	1,315	33,47
90	1,822	73,47	40	1,306	32,65
89	1,816	72,65	39	1,2976	31,83
88	1,809	71,83	38	1,289	31,02
87	1,802	71,02	37	1,281	30,20
86	1,794	70,10	36	1,272	29,38
85	1,786	69,38	35	1,264	28,57
84	1,777	68,57	34	1,256	27,75
83	1,767	67,75	33	1,2476	26,94
82	1,756	66,94	32	1,239	26,12
81	1,745	66,12	31	1,231	25,30
80	1,734	65,30	30	1,223	24,49
79	1,722	64,48	29	1,215	23,67
78	1,710	63,67	28	1,2066	22,85
77	1,698	62,85	27	1,198	22,03
76	1,686	62,04	26	1,190	21,22
75	1,675	61,22	25	1,182	20,40
74	1,663	60,40	24	1,174	19,58
73	1,651	59,59	23	1,167	18,77
72	1,639	58,77	22	1,159	17,95
71	1,637	57,95	21	1,1516	17,14
70	1,615	57,14	20	1,144	16,32
69	1,604	56,32	19	1,136	15,51
68	1,592	55,59	18	1,129	14,69
67	1,580	54,69	17	1,121	13,87
66	1,578	53,87	16	1,1136	13,06
65	1,557	53,05	15	1,106	12,24
64	1,545	52,24	14	1,098	11,42
63	1,534	51,42	13	1,091	10,61
62	1,523	50,61	12	1,083	9,79
61	1,512	49,79	11	1,0756	8,98
60	1,501	48,98	10	1,068	8,16
59	1,490	48,16	9	1,061	7,34
58	1,480	47,34	8	1,0536	6,53
57	1,469	46,53	7	1,0464	5,71
56	1,4586	45,71	6	1,039	4,89
55	1,448	44,89	5	1,032	4,08
54	1,438	44,07	4	1,0256	3,26
53	1,428	43,26	3	1,019	2,445
52	1,418	42,45	2	1,013	1,63
51	1,408	41,63	1	1,0064	0,816

Dalton hat die Temperatur bestimmt, bei welcher wasserhaltende Schwefelsäure anfängt zu sieden; wie erwähnt, verdampft hier

zuerst Wasser neben einer der Tension der Säure bei dieser Temperatur entsprechenden Menge Schwefelsäure, der Siedepunkt des Rückstandes steigt zuletzt bis auf 320°C., wo dann Einfach-Schwefelsäurehydrat (vergl. S. 489) überdestillirt.

Tabelle über den Siedepunkt der Schwefelsäure bei verschiedenen specifischen Gewichten; von Dalton.

Specif. Gewicht.	Siedepunkt.	Specif. Gewicht.	Siedepunkt.	Specif. Gewicht.	Siedepunkt.
1,850	326°C.	1,810	245°C.	1,699	190°C.
1,849	318	1,801	240	1,684	186
1,848	310	1,791	230	1,670	182
1,847	301	1,780	224	1,650	177
1,845	293	1,766	217	1,520	143
1,842	284	1,757	212	1,408	127
1,838	277	1,744	204	1,300	116
1,833	268	1,730	198	1,200	107
1,827	260	1,715	194	1,100	103
1,819	253				

Da indessen nach anderen Versuchen das specif. Gewicht des Hydrats $HO . SO_3$ nicht genau 1,850 ist, so bedarf diese Tabelle einer Revision.

Die Bildung von Hydraten beim Vermischen der concentrirten Schwefelsäure, des Vitriolöls und der englischen Schwefelsäure mit Wasser ist von sehr bedeutender Wärmeentwickelung begleitet, welche sich so sehr steigern kann, dass durch eine plötzliche, energische Dampfbildung die ganze Flüssigkeit bisweilen umhergeschleudert wird. Man muss deshalb beim Vermischen der concentrirten Säure mit Wasser stets die Vorsicht gebrauchen, die Säure in einem dünnen Strahle und unter beständigem Umrühren in das Wasser zu giessen; niemals aber darf man umgekehrt das Wasser in die Säure giessen. Im ersteren Falle theilt sich die entwickelte Wärme nur allmälig einer grossen Menge Wassers mit und kann daher nie an einer Stelle einen zu hohen Grad erreichen, während im letzteren Falle die geringe Menge des in eine bedeutende Quantität concentrirter Säure gegossenen Wassers augenblicklich gebunden wird, während das Glas oder Porcellan der Gefässe die dadurch freiwerdende Wärme nicht rasch genug ableiten kann. Bei Anwendung gusseiserner oder bleierner Gefässe, welche die Wärme schnell ableiten, kann man die Mischung auch so bewerkstelligen, dass man dieselben zur Abkühlung in kaltes Wasser stellt, dann zuerst die Säure eingiesst, und darauf das Wasser vorsichtig so darüber fliessen lässt, dass dasselbe als gesonderte Schicht obenauf schwimmt, worauf man das Mischen durch Umrühren bewirkt. Beim Vermischen von Wasser mit concentrirter Schwefelsäure findet eine Contraction statt, indem des Volumen des Gemisches stets kleiner ist als die Summe der Volume der einzelnen Flüssigkeiten. Diese Contraction ist ein Minimum bei Anwendung der zu mischenden Flüssigkeiten in einem solchen Verhältnisse, dass das Hydrat $3 HO . SO_3$ resultirt.

Bringt man concentrirte Schwefelsäure mit Eis oder Schnee zusammen, so bewirkt die energische Verwandtschaft der Säure zu dem

Wasser sehr rasches Schmelzen derselben, und weil dabei die zur Verflüssigung des vorher festen Wassers nöthige Wärme dem Gemische selbst entzogen wird, so wird Wärme latent. Andererseits ist aber auch die Verbindung der Schwefelsäure mit Wasser von Wärmeentwickelung begleitet, so dass also, jenachdem die eine oder die andere Wirkung überwiegend ist, ein Steigen oder Sinken der Temperatur stattfinden muss. Wenn man 4 Thle. concentrirte Säure und 1 Thl. zerstossenes Eis sehr rasch durcheinander mischt, so steigt die Temperatur der Mischung bis auf ungefähr 100° C.; mischt man dagegen 1 Thl. Säure mit 4 Thln. Eis, so sinkt das Thermometer auf — 20° C. herab (Regnault).

Verunreinigungen und Prüfung der Schwefelsäure. Die englische Schwefelsäure enthält von ihrer Bereitung her mannigfaltige Verunreinigungen, welche sie zu manchen Zwecken, namentlich zu gerichtlich chemischen Untersuchungen, unbrauchbar machen, und von denen sie befreit werden muss. Es sind besonders folgende Körper, auf welche man bei der Prüfung Rücksicht zu nehmen hat: Untersalpetersäure, Salpetersäure, salpetrige Säure, schweflige Säure, arsenige Säure, letztere von der Bereitung aus arsenhaltigem Schwefel oder arsenhaltigen Kiesen herrührend, schwefelsaures Bleioxyd aus den Bleikammern und Bleipfannen; ferner können sich darin finden: geringe Mengen von Eisenoxyd, Kupferoxyd, Kalk, oder Alkali zum Theil aus dem Wasser stammend, Selen aus selenhaltigem Schwefel und ebensolchen Kiesen, sowie Chlorwasserstoffsäure von chlorhaltigem Salpeter. Besonders nachtheilig ist das Vorhandensein von Untersalpetersäure und arseniger Säure. Erstere macht bei der Bereitung von Chlorwasserstoffsäure diese chlorhaltig, und wirkt ausserdem bei Auflösung des Indigos in einer damit verunreinigten Schwefelsäure insofern schädlich, als sie den Farbstoff zerstört; letztere geht in eine Menge technisch wichtiger und officineller Präparate über, wie z. B. in die Chlorwasserstoffsäure, Phosphorsäure, Weinsäure, in das *Sulphur präcipitatum*, *Sulphur auratum* u. s. w., und macht den Platinschwamm der Döbereiner'schen Zündmaschine durch Beimischung von Arsenwasserstoffgas unwirksam.

Um die Gegenwart der Untersalpetersäure nachzuweisen, lassen sich mehrere Reactionen anwenden. Versetzt man eine untersalpetersäurehaltige Schwefelsäure in der Kälte mit einem Tropfen Indigolösung, so verschwindet beim Erhitzen die blaue Farbe augenblicklich. Eine solche verunreinigte Säure zeigt ferner beim Verdünnen mit Wasser den Geruch nach sogenannten salpetrigen Dämpfen. Versetzt man dieselbe langsam mit einer sehr concentrirten Eisenvitriollösung, so dass diese eine gesonderte Schicht bildet, so wird dieselbe mehr oder weniger dunkelbraun gefärbt; ist die Menge der Untersalpetersäure sehr gering, so zeigt sich nur an der Berührungsfläche beider Schichten eine röthliche Zone. Diese Reaction, sowie die mit Indigo lassen die Untersalpetersäure nicht von der Salpetersäure unterscheiden; hierzu eignen sich besonders die beiden folgenden. Verdünnt man die untersalpetersäurehaltige Schwefelsäure mit ungefähr 6 Thln. Wasser, und giebt dieselbe zu einer schwach rothen verdünnten Auflösung von übermangansaurem Kali, so wird letztere, in Folge der Reduction der Uebermangansäure, augenblicklich entfärbt, während mit Jodkalium vermischter und verdünnter Stärkekleister dadurch blau gefärbt wird in Folge der Ausscheidung von Jod.

— Ein Gehalt an Salpetersäure wird sehr leicht an der oben erwähnten Indigo- und Eisenvitriolreaction erkannt, dieselbe findet sich nur dann in der Schwefelsäure, wenn man eine durch organische Substanzen braungefärbte Säure mittelst Salpetersäure entfärbt hat. — Zur Prüfung auf salpetrige Säure verdünnt man einen Tropfen der verdächtigen Schwefelsäure mit Wasser und versetzt mit einigen Tropfen Jodkaliumlösung. Bei Gegenwart von salpetriger Säure wird dieses Salz augenblicklich zersetzt, und auf Zusatz von Schwefelkohlenstoff lässt sich das freie Jod am Boden des Gefässes in Form einer intensiv rothen Lösung ansammeln.

Eine schweflige Säure enthaltende Schwefelsäure giebt mit Wasser verdünnt und mit Zink zusammengebracht, neben Wasserstoff auch Schwefelwasserstoff, der durch seine Reaction auf Bleisalze leicht erkannt wird. Der Natur der Sache nach können Salpetersäuren und schweflige Säure nicht neben einander vorkommen, weil die ersteren die letztere oxydiren würden.

Zur Entdeckung des Arsens fällt man die mit etwas Wasser verdünnte Schwefelsäure mit Schwefelwasserstoff, und sucht Arsen in dem Niederschlage nach einer der früher beschriebenen Methoden (s. Bd. II, 1. Aufl., S. 211). Die Arsen haltende Schwefelsäure giebt verdünnt, mit reinem Zink zusammengebracht, neben Wasserstoff auch Arsenwasserstoff, der leicht durch sein eigenthümliches Verhalten erkannt wird (s. Bd. II, Abth. 1, S. 212, 229 u. 330).

Der Gehalt an schwefelsaurem Bleioxyd giebt sich leicht beim Verdünnen der Schwefelsäure mit 3 bis 4 Thln. Wasser durch eine in Folge der in der verdünnteren Säure geringeren Löslichkeit jenes Salzes entstehende Trübung zu erkennen. Einen Bleigehalt der englischen Schwefelsäure findet man nach der zuerst von Hayes [1]) und später von Löwenthal [2]) angegebenen Methode, wonach man zu der concentrirten Schwefelsäure 1 bis 2 Tropfen Chlorwasserstoffsäure setzt. Bei Gegenwart von Blei entsteht an der Berührungsstelle sogleich eine weisse Wolke und beim Umschütteln eine weisse Trübung, welche durch einen weiteren Zusatz von Chlorwasserstoffsäure wieder verschwindet. Der frisch entstandene Niederschlag ist, nach Bolley [3]), amorph, verschwindet beim Erwärmen auf 40° C. und erscheint nach dem Erkalten krystallinisch wieder. Durch Zusatz von Wasser verwandelt sich dieser aus Chlorblei bestehende Niederschlag in schwefelsaures Bleioxyd. — Man erhält, nach Bolley, die sicherste und schärfste Reaction auf Blei, wenn man die Schwefelsäure höchstens mit 1 Volumprocent starker Chlorwasserstoffsäure versetzt.

Zur Prüfung auf selenige Säure (die sich zuweilen in dem aus Selen haltenden Kiesen dargestellten Vitriolöl findet) kann man sich, nach Wittstock [4]), wie zur Prüfung auf Salpetersäure, des Eisenvitriols bedienen. Wie bei der Gegenwart der letzteren, so wird auch bei Gegenwart einer Spur seleniger Säure die Grenze der Flüssigkeiten purpurroth gefärbt. Die durch selenige Säure bewirkte Färbung wird aber bald roth durch fein zertheiltes, sich allmälig zu Boden setzendes Selen.

---

[1]) Handbuch d. Chem. v. L. Gmelin, 4. Aufl., Bd. III, S. 130. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LX, S. 267; Jahresber. v. Liebig u. Kopp f. 1853, S. 680.

[3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCI, S. 113; Jahresber. v. Liebig u. Kopp f. 1854, S. 738. — [4]) Liebig u. Kopp, Jahresber. f. 1855, S. 787.

Dies tritt noch schneller ein, wenn man die Flüssigkeit erhitzt oder mit Wasser verdünnt.

Die Erkennung weiterer Verunreinigungen wie Salzsäure, Kupferoxyd, Eisenoxyd (dieses namentlich beim rauchenden Vitriolöl), Kalk u. s. w. bieten keine Schwierigkeiten dar, man findet die Salzsäure durch den in Wasser ganz unlöslichen Niederschlag, mit salpetersaurem Silber; Kupfer und Eisen durch Fällen mit Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium; Kalk oder Alkali in dem beim Abdampfen der Säure bleibenden Rückstand.

Reinigung der Schwefelsäure. Der Gehalt an Untersalpetersäure und Salpetersäure lässt sich durch Erhitzen mit $^1/_{10}$ bis $^1/_2$ Proc. schwefelsaurem Ammoniumoxyd zerstören (Pelouze), wobei Stickgas und Wasser gebildet werden. Nach Barruel erreicht man dasselbe, wenn man die unreine Säure mit einer geringen Menge Schwefel bei einer Temperatur von 150° bis 200° C. zwei bis drei Stunden lang digerirt. Hierbei wird jedoch die Schwefelsäure stets braun gefärbt, und kann leicht etwas schweflige Säure zurückhalten. Wackenroder empfiehlt daher als vortheilhafter, die untersalpetersäurehaltige Schwefelsäure mit Hülfe organischer Stoffe zu reinigen, indem man dieselbe mit etwas Papier oder noch besser mit Zucker bis zum anfangenden Kochen einige Zeit erhitzt. Die anfänglich schwarze Flüssigkeit wird zuletzt beinahe farblos, und es kann die vollständige Entfärbung noch durch einen Zusatz von etwas rauchender Schwefelsäure beschleunigt werden. Nach Jacquelain resultirt eine salpetersäurefreie Schwefelsäure, wenn man die rohe englische Schwefelsäure mit Schwefelblumen kocht, darauf zur Ueberführung der gebildeten schwefligen Säure in Schwefelsäure einen Strom von Chlorgas hindurchleitet und schliesslich längere Zeit zum Sieden erhitzt, um den Ueberschuss des Chlors sowie die gebildete Chlorwasserstoffsäure zu verjagen. — Die Entfernung der Salpetersäure und Untersalpetersäure aus der damit verunreinigten Schwefelsäure lässt sich auch auf die Weise bewerkstelligen, dass man unter Umrühren wässerige schweflige Säure hinzutröpfelt, wobei eine Entwickelung von Stickoxydgas stattfindet.

J. Löwe empfiehlt, zur Befreiung der Schwefelsäure von den Oxydationsstufen des Stickstoffs, dieselbe auf 110° C. zu erhitzen und dann trockene Oxalsäure in geringen Mengen zuzusetzen, bis eine abgekühlte Probe der Säure sich auf Zusatz von Eisenvitriol nicht mehr röthet. Das hierbei sich entwickelnde Kohlenoxydgas oxydirt sich auf Kosten des Sauerstoffs der Salpetersäure oder Untersalpetersäure zu Kohlensäure, welche gleichzeitig mit dem gebildeten Stickoxydgas entweicht.

Da ein Gehalt an Salpetersäure oder Untersalpetersäure beim Concentriren der Schwefelsäure der Bleipfanne, sowie der Platinblase sehr nachtheilig ist, so erscheint es in jedem Falle rathsam, die Kammersäure durch schweflige Säure oder durch Einwerfen von etwas schwefelsaurem Ammoniumoxyd in die Bleipfannen von den genannten Verunreinigungen zu befreien.

Hayes [1]) versetzt die wasserhaltende Schwefelsäure, wenn sie organische Theile enthält, zuerst mit etwas Salpeter, darauf wird die zu-

---

[1]) Sillim. Amerik. Journ. Vol. VI, p. 113; Pharm. Centralbl. 1848, S. 796.

rückgebliebene Salpetersäure durch Zusatz von etwas schwefelsaurem Ammoniak entfernt, darauf bis zum specif. Gewicht von 1,78 concentrirt, mit etwas Bleioxyd versetzt und in tiefen Bleigefässen abgekühlt, worauf bei 7° bis 9° C. reine Säure, $2 HO . SO_3$, krystallisirt. Wenn die Hälfte der Flüssigkeit krystallisirt ist, nimmt man die Krystalle heraus, wäscht sie mit etwas reiner Säure ab, schmilzt sie um zur Entfernung von etwa eingemengten wasserfreien schwefelsauren oder arsensauren Salze, und lässt nochmals krystallisiren. Will man Einfach-Säurehydrat haben, so dampft man die Krystalle zuletzt in einer Platinschale ab.

Zur Reinigung der englischen Schwefelsäure von Arsen verdünnt man dieselbe, nach Wackenroder, mit 2 bis 4 Thln. Wasser und leitet Schwefelwasserstoffgas hindurch, bis sie stark darnach riecht. Nachdem man dieselbe 24 Stunden lang an einem warmen Orte bedeckt hat stehen gelassen, filtrirt man von dem entstandenen Niederschlage ab. Bei dieser Behandlung mit Schwefelwasserstoffgas wird auch gleichzeitig etwa vorhandene Untersalpetersäure und Salpetersäure zersetzt und entfernt, so dass man die resultirende Schwefelsäure jedenfalls als sehr rein betrachten kann. Anstatt mit Schwefelwasserstoffgas kann man die verdünnte Säure auch mit $^{1}/_{1000}$ bis $^{15}/_{1000}$ Schwefelbarium behandeln, wobei sich Schwefelarsen, Schwefelblei und schwefelsaurer Baryt absetzen; die klare arsenfreie Säure giesst man nachher von dem Bodensatze ab. Es versteht sich von selbst, dass die so gereinigte, aber verdünnte Schwefelsäure für viele Zwecke erst wieder durch Abdampfen von Schwefelwasserstoff befreit und concentrirt werden muss. — J. Löwe empfiehlt zur Darstellung einer arsenfreien Schwefelsäure, die concentrirte unreine Säure bei gutem Luftzuge in einer flachen Schale zu erhitzen und unter beständigem Umrühren kleine Mengen von Chlornatrium einzutragen, wobei sich alles Arsen als Chlorarsen, $AsCl_3$, verflüchtigt. Die geringe Quantität schwefelsaures Natron, wodurch in diesem Falle allerdings die Schwefelsäure verunreinigt wird, ist bei gerichtlichen Untersuchungen, sowie in vielen anderen Fällen durchaus nicht nachtheilig. Will man jedoch auch diese Verunreinigung verhüten, so bedient man sich sehr vortheilhaft des von A. Buchner angegebenen Verfahrens, wonach man die arsenhaltige Schwefelsäure mit einem geringen Zusatze von Chlorwasserstoffsäure erwärmt oder, noch besser, durch die erhitzte Schwefelsäure einen mässigen Strom von Chlorwasserstoffsäuregas leitet. Hierbei wird ebenfalls alles Arsen sehr rasch als Arsenchlorür entfernt.

Die nichtflüchtigen Bestandtheile der unreinen Säure, wie Blei-, Eisen-, Kalk- und Kalisalze, lassen sich durch einfache Destillation davon trennen, wenn man das zuerst überdestillirende Product gesondert auffängt und die Destillation nicht zu lange fortsetzt. Das Blei wird übrigens auch fast vollständig durch Verdünnen mit Wasser und Absetzenlassen, vollständiger durch Schwefelwasserstoffgas und Schwefelbarium entfernt.

Die concentrirte Schwefelsäure hat ein so kräftiges Vereinigungsbestreben zum Wasser, dass sie sogar die der atmosphärischen Luft beigemengten Wasserdämpfe an sich zieht und sich so allmälig in eine verdünntere Säure verwandelt, wesshalb man sie nur in sehr gut verschlossenen Gefässen aufbewahren darf. In den Laboratorien benutzt man bekanntlich diese Eigenschaft der Schwefelsäure bei den Exsicca-

toren, sowie zum Trocknen der Gase; rauchendes Vitriolöl kann zu diesen Zwecken nicht verwendet werden, da aus demselben wasserfreie Säure abdunstet. Die Verwandtschaft zum Wasser ist sogar so gross, dass sie fast stets, wo sie in Berührung mit organischen Körpern tritt, die Bildung von Wasser veranlasst auf Kosten des Sauerstoffs und Wasserstoffs, welche die Constitution jener Körper bedingen, und somit eine Verkohlung derselben bewirkt. Bisweilen liefert jedoch auch ein Theil der Schwefelsäure selbst den zur Wasserbildung erforderlichen Sauerstoff, so dass dann gleichzeitig eine Entwickelung von schwefliger Säure stattfindet. Nicht in allen Fällen jedoch ist die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf organische Stoffe, namentlich wenn sie nicht allzu lange bei erhöhter Temperatur fortgesetzt wird, von einer vollständigen Zerstörung resp. Verkohlung der Verbindung begleitet, sondern es bildet sich häufig nur eine Verbindung des organischen Körpers mit der Schwefelsäure meist unter Abscheidung der Elemente des Wassers, häufig ohne die Sättigungs-Capacität der Schwefelsäure zu ändern oder gar aufzuheben. Es entstehen dann die unter dem Namen „gepaarte Schwefelsäuren“ bekannten Verbindungen, in welchen die organischen Körper als Paarlinge der Schwefelsäuren auftreten; ist der organische Körper eine Säure, so lässt sich auch annehmen, dass das Radical der Schwefelsäure, S_2O_4, an die Stelle von Wasserstoff trete.

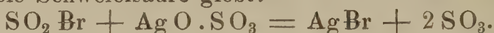
Was die Stellung der Schwefelsäure unter der Classe der Säuren betrifft, so zählt sie zu den stärksten derselben, weil sie fast alle, ja unter Umständen alle anderen Säuren aus ihren Verbindungen auszutreiben vermag, vermöge ihrer grossen Affinität zu den Basen sowie ihres verhältnissmässig hohen Siedepunktes. Der letztere Umstand befähigt sie, die ihr an Verwandtschaftskräften wohl gleichstehenden Säuren, wie Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure, zu deplaciren, während sie dagegen von weniger flüchtigen Säuren, wie Phosphorsäure und Borsäure, in höherer Temperatur aus ihren Salzen ausgetrieben wird. Sie besitzt einen intensiv sauren Geschmack und reagirt noch im Zustande der grössten Verdünnung auf Lackmus. Die Schwefelsäure ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für viele einfache Körper, namentlich Metalle, sowie auch für chemische Verbindungen. Ihre Wirkung auf die Metalle ist zweifacher Art, indem sie einige Metalle, wie Kupfer, Quecksilber u. s. w., unter Entwickelung von schwefliger Säure auflöst, wobei die Oxydation des betreffenden Metalls auf Kosten eines Aequivalents Sauerstoff der Säure selbst stattfindet; die Auflösung anderer Metalle in verdünnter Schwefelsäure dagegen, wie des Eisens, Zinks u. s. w., ist von einer Wasserstoffgasentwickelung begleitet, indem der Sauerstoff des Wassers das oxydirende Agens bildet.

Die Anwendungen der Schwefelsäure in der Chemie sowie in der Technik sind unendlich mannichfaltig sowohl weil sie sehr wohlfeil, als weil sie sehr stark ist, daher leicht andere Säuren abscheidet. Sie dient daher zur Darstellung einer grossen Menge von Präparaten, und namentlich der meisten anderen Säuren. In grosser Masse dient sie besonders bei der Sodafabrikation. Wegen der ausgedehnten und mannichfaltigen Anwendung giebt die Ausdehnung der Schwefelsäurefabrikation eines Landes häufig einen Maassstab für die Ausdehnung der chemischen Fabrikation überhaupt.

Substitutionsproducte.

1) Bromschwefelsäure.

SO_2Br, oder nach der Gerhardt'schen Betrachtungsweise: Sulfurylbromid: $S_2O_4Br_2$. Von Odling und Abel[1]) dargestellt. Man kann sie als Schwefelsäure betrachten, in welcher 1 Aeq. Sauerstoff durch 1 Aeq. Brom vertreten ist: $S\left.\begin{matrix}O_2\\Br\end{matrix}\right\}$. Sie wird in analoger Weise dargestellt, wie die Chlorschwefelsäure von Regnault; sie bildet einen weissen, festen krystallinischen Körper, welcher sich in höherer Temperatur verflüchtigt und, mit überschüssigem schwefelsauren Silberoxyd in einer zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt, Bromsilber und wasserfreie Schwefelsäure giebt:



$$SO_2Br + AgO.SO_3 = AgBr + 2SO_3.$$

2) Chlorschwefelsäure.

SO_2Cl, oder nach der Gerhardt'schen Betrachtungsweise: $S_2O_4Cl_2$, Sulfurylchlorid. In Rücksicht auf die Entstehungsweise dieser Verbindung könnte man dieselbe auch betrachten als chlorschweflige Säure; nach Berzelius, welcher die Formel verdreifacht, ist dieselbe zweifach-schwefelsaures Schwefelsuperchlorid: $SCl_3.2SO_3$, oder auch Schwefelbiacichlorid. Diese Verbindung ist zuerst von Regnault[2]) dargestellt worden, gemengt mit dem Oel des ölbildenden Gases, in Gestalt einer leicht beweglichen Flüssigkeit von erstickendem Geruche, indem er trockenes Chlorgas in einen Ballon treten liess, welcher ein Gemenge von ölbildendem Gas und Schwefligsäuregas enthielt. Die Chlorschwefelsäure ist ferner ein Product der fortgesetzten Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Schwefelsäure, wobei das Phosphorchlorid theils zu Oxychlorid, oder wenn in nicht zu grosser Menge angewandt, zu Phosphorsäurehydrat wird (Williamson[3]). Zur Darstellung grösserer Mengen setzt man ein Gemenge aus trockenem Chlorgase und Schwefligsäuregas längere Zeit der Einwirkung des starken Sonnenlichts aus. Die hierbei entstehende Flüssigkeit wird durch Schütteln mit Quecksilber und Destillation vom Chlor befreit.

Die Chlorschwefelsäure ist ein farbloses Liquidum von erstickendem Geruch; sie besitzt ein specif. Gewicht von 1,659 und siedet bei 77° C. Die Dampfdichte fand Regnault zu 4,665; berechnet 4,66. Durch Wasser wird die Verbindung zersetzt, unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure; mit Basen liefert sie Chlormetall und schwefelsaures Salz zu gleichen Aequivalenten. — Mit trockenem Ammoniakgase tritt die Chlorschwefelsäure zu einem weissen, amorphen, pulverigen Körper zusammen, einem Gemenge von Salmiak und Sulfamid: $H_2N.SO_2$ (Regnault), oder Sulfatammon: $H_3N.SO_3$ (H. Rose).

3) Chlorwasserstoff-Schwefelsäure.

Zusammensetzung: $S_2HO_6Cl = HCl.S_2O_6$ oder $HO.S_2O_5Cl$. Von Williamson[4]) dargestellt, welcher sich diese Verbindung

---

[1]) Chem. Soc. Qu. J. T. VII, 2; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1854, S. 308.

[2]) Annal. de chim. et phys. [2.] T. LXXIX, p. 170; T. LXXI, p. 445; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XVIII, S. 93; Bd. XIX, S. 243. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCII, S. 243. — [4]) Proceeding of the London Royal Society T. VII, p. 11; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCII, S. 242.

auf die Weise aus der Schwefelsäure, $\left.\begin{matrix}S_2O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$, entstanden denkt, dass aus der letzteren die Atomgruppe $H\,O_2$ ausgetreten und dafür 1 Aeq. Chlor eingetreten ist: $\left.\begin{matrix}S_2O_4\\H\\Cl\end{matrix}\right\}O_2$. Diese Verbindung ist das Product der ersten Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf Schwefelsäurehydrat und Williamson hält dieselbe für identisch mit der von H. Rose als $S\,Cl_3 \,.\, 5\,SO_3$ (s. d. unter Schwefelchloride, Verwandlungen S. 458) beschriebenen Verbindung. Sie bildet eine farblose, bei 145° C. siedende Flüssigkeit, welche in einer grossen Menge kalten Wassers theilweise zu Boden sinkt und sich allmälig in Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure umsetzt. Bei Zusatz von wenig Wasser tritt die genannte Zersetzung mit grosser Heftigkeit unter Explosion ein. Giesst man dieselbe bei gewöhnlicher Temperatur auf geschmolzenen Salpeter, so entwickelt sich unter Aufbrausen ein farbloser Dampf, welcher wie Königswasser riecht und, in Wasser geleitet, Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure giebt. Williamson hält denselben für $N\,O_4\,Cl$. — Beim Erwärmen mit Chlornatrium bildet sich, unter Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure, eine Verbindung von der Zusammensetzung: S_2NaO_6Cl oder $NaCl\,.\,S_2O_6$ (Williamson).

4) Chlorunterschwefelsäure.

S. Art. Schwefelchloride, Verwandlung durch Chlor, S. 459.

5) Nitroschwefelsäure.

Nitroschweflige Säure, SO_2NO_2 oder nach Pelouze: $SO_2.NO_2$. Diese Säure ist im freien Zustande noch nicht bekannt. Schweflige Säure und Stickoxydgas vereinigen sich nicht unmittelbar zu Nitroschwefelsäure, sondern es ist dazu stets die Gegenwart eines Alkalis nöthig. H. Davy machte zuerst die Beobachtung, dass das Stickoxydgas durch ein Gemenge von Kali oder Natron mit einem schwefligsauren Alkali absorbirt wird, und dass hierbei eine eigenthümliche Verbindung entsteht, dadurch ausgezeichnet, dass sie auf Zusatz von Säuren eine grosse Menge Stickoxydul entwickelt unter gleichzeitiger Bildung von Schwefelsäure. Aus diesem Verhalten schloss er, dass letzteres als solches mit dem Alkali verbunden gewesen sei, und belegte diese Verbindungen mit dem Namen Nitroxyd-Kali oder Nitroxyd-Natron. Pelouze[1]) fand bei Wiederholung der Versuche, dass hierbei eine eigenthümliche Säure gebildet wird, welche er Nitroschwefelsäure nannte, d. i. Schwefelsäure, in welcher 1 Aeq. Sauerstoff durch 1 Aeq. Stickoxyd substituirt ist. Nach Pelouze besteht 1 Aeq. Nitroschwefelsäure aus 2 Vol. schwefliger Säure und 4 Vol. Stickoxyd.

Nitroschwefelsaure Salze. Man kennt bis jetzt nur die Salze der Alkalien, welche sich sämmtlich durch ihre äusserst leichte Zersetzbarkeit auszeichnen und in dieser Hinsicht ganz an das Verhalten des Wasserstoffsuperoxyds erinnern. Es gelingt nicht, aus der Auflösung der nitroschwefelsauren Salze die Säure durch eine andere zu isoliren, da sie, sobald sie in Freiheit gesetzt ist, all-

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XV, S. 240.

mälig in Schwefelsäure und in unter Aufbrausen entweichendes Stickoxydulgas zerfällt. Diese Zersetzung bewirkt selbst die Kohlensäure. Die nitroschwefelsauren Salze, soweit sie bis jetzt bekannt sind, lösen sich sämmtlich in Wasser, und es scheint fast, als könnten unlösliche Salze dieser Säure gar nicht existiren; denn sobald man andere Salze, wie Quecksilberchlorid, schwefelsaures Zinkoxyd, Kupferoxyd oder Eisenoxyd oder salpetersaures Silberoxyd zu einer Lösung von nitroschwefelsaurem Ammoniumoxyd bringt, so erleidet letzteres dieselbe Zersetzung, wie durch eine freie Säure; unter lebhafter Entwickelung von Stickoxydulgas bildet sich schwefelsaures Ammoniumoxyd. Die nitroschwefelsauren Salze halten sich selbst bei gewöhnlicher Temperatur in Lösungen nicht unverändert und erleiden durch gewisse Contactsubstanzen, wie Platinschwamm, Silber und Silberoxyd, Kohlenpulver und Mangansuperoxyd dieselbe Zersetzung, wie durch eine freie Säure. Die Salze reagiren neutral und besitzen einen scharfen, etwas bitteren Geschmack.

Nitroschwefelsaures Ammoniumoxyd wird erhalten, wenn man in eine concentrirte Lösung von schwefligsaurem Ammoniumoxyd, welcher man noch ihr fünf- bis sechsfaches Volumen Ammoniakflüssigkeit zugesetzt hat, mehrere Stunden lang Stickoxydgas leitet. Das Salz scheidet sich dabei nach und nach in schönen Krystallen ab, welche mit kaltem wässerigem Ammoniak gewaschen werden müssen, da sie hierdurch weniger als durch reines Wasser zersetzt werden. Wenn die Krystalle gut getrocknet sind, so lassen sie sich in einem sehr gut zu verschliessenden Glase unverändert aufbewahren. Das Salz löst sich leicht in Wasser, zersetzt sich aber nach und nach, und zwar um so schneller, je höher die Temperatur gesteigert wird; in Weingeist ist dasselbe gleichfalls leicht löslich. Das trockene Salz verträgt eine Temperatur von 110° C.; einige Grade höher aber zerlegt es sich unter Explosion, in Folge der plötzlichen und heftigen Entwickelung von Stickoxydulgas.

Nitroschwefelsaures Kali: $KO . SO_2NO$. Dasselbe wird dargestellt wie das Ammoniumoxydsalz. Es ist ein weisses, in Wasser lösliches, in Weingeist unlösliches Salz, von bitterlichem Geschmack und krystallisirt in unregelmässig sechsseitigen Säulen des rhombischen Systems. Das Salz verträgt eine Temperatur von 110° bis 115° C., bei 130° C. aber erleidet es Zersetzung, indem sich schwefligsaures Kali bildet und Stickoxydgas entweicht. Es weicht hierin von dem Ammoniumoxydsalz ab, welches unter gleichen Verhältnissen schwefelsaures Ammoniumoxyd und Stickoxydul bildet.

Nitroschwefelsaures Natron gleicht dem vorigen in Darstellung und Eigenschaften, nur ist dasselbe weit löslicher, und erleidet beim Erhitzen eine dem Ammoniumoxydsalze analoge Zersetzung.

6) Salpetrige Schwefelsäure.

Schwefelsaures Stickoxyd. Diese Verbindung ist seit langer Zeit bekannt unter dem Namen der Bleikammerkrystalle. Die Zusammensetzung derselben ist noch nicht mit völliger Gewissheit bekannt; Gaultier de Claubry, de la Provostaye, Mitscherlich und viele andere Chemiker halten sie für eine Verbindung von salpetriger Säure mit Schwefelsäure. Formel der wasserfreien Verbindung:

$NO_3 . 2\,SO_3$ oder $\left.\begin{matrix} SO_2 \\ NO_4 \end{matrix}\right\} + SO_3$ (de la Provostaye), der wasserhaltenden Krystalle: $NO_3 . SO_3 + 2\,HO$ Gaultier de Claubry); Clément und Désormes sowie A. Rose hielten sie für eine Verbindung von Stickoxyd mit Schwefelsäure und nannten dieselbe schwefelsaures Stickstoffoxyd. Die wesentlichen Bedingungen für die Bildung dieser Verbindung sind das Zusammentreffen von Untersalpetersäure und Schwefelsäurehydrat oder auch schwefliger Säure unter solchen Verhältnissen, welche die Entstehung von Schwefelsäurehydrat ermöglichen, ferner das Zusammentreffen von Schwefelsäurehydrat mit Stickoxydgas unter solchen Umständen, wobei sich Untersalpetersäure bilden kann, und endlich das Zusammentreffen von schwefliger Säure und Stickoxydgas, insofern gleichzeitig die Möglichkeit der Bildung von Schwefelsäurehydrat und Untersalpetersäure geboten ist.

Zur Darstellung der wasserfreien Verbindung verfährt man am besten nach de la Provostaye's Methode: Man mischt in einer vorher zu einer Spitze mit Trichter ausgezogenen und unten zugeschmolzenen starken Glasröhre wasserfreie durch Erkältung auf — 20° C. flüssig gewordene schweflige Säure und Untersalpetersäure, gleichfalls zu einer Flüssigkeit condensirt, und schmilzt die Röhre zu. Nach einigen Tagen haben sich beide Körper verbunden, so dass etwa $^{9}/_{10}$ der Flüssigkeit zu einer festen, eisähnlichen Masse erstarrt sind. Beim Oeffnen der Röhre muss man sehr vorsichtig sein, da der noch flüchtige Antheil des Inhalts der Röhre, wahrscheinlich salpetrige Säure, mit explosionsähnlicher Heftigkeit daraus entweicht. Durch Erhitzen der festen Verbindung zunächst in der wieder zugeschmolzenen Röhre bis 120° C., dann in der offenen Röhre bis auf 217° bis 230° C. erhält man dieselbe rein. Die Verbindung schmilzt bei etwas über 217° C. zu einer gelben Flüssigkeit, nimmt bei etwa 350° C. eine rothe Farbe an und lässt sich unzersetzt überdestilliren. Das Liquidum erstarrt wieder bei 217° C. zu einer anfänglich weissen, durchsichtigen, später undurchsichtig und gelb werdenden Masse, welche sich bei noch niederer Temperatur wieder in glänzend weisse, seidenartige Büschelchen verwandelt, ähnlich der wasserfreien Schwefelsäure. Lässt man die Flüssigkeit sehr rasch erkalten, so bilden sich regelmässige Krystalle. Die Verbindung löst sich in concentrirter Schwefelsäure unverändert auf; einer verdünnteren Schwefelsäure entzieht sie Wasser und bildet damit ein Hydrat, welches sich oft in Krystallen absetzt, nach Gauthier $= SO_3 . NO_3 + 2\,HO$.

Diese Krystalle sind es besonders, welche sich bisweilen, wie Clément und Désormes zuerst beobachteten, in den Bleikammern bei der Fabrikation der englischen Schwefelsäure bilden, und deren Entstehung man früher für wesentlich hielt bei dem Processe der Schwefelsäurefabrikation, während man jetzt weiss, dass sie die Folge eines fehlerhaften Processes ist (s. auch Art. Schwefelsäure, englische S. 493). In Berührung mit Wasser zersetzt sich die Verbindung, unter Entstehung von Schwefelsäure und Freiwerden von salpetriger Säure. Bei Zusatz von wenig Wasser entweichen rothe salpetrige Dämpfe, setzt man aber mehr zu, so entsteht eine grüne, dann eine blaue und endlich eine farblose Flüssigkeit, unter Entwickelung von Stickoxydgas. Giebt man sogleich viel kaltes Wasser dazu, indem man etwa die Lösung der Krystalle in Schwefelsäure in viel Wasser giesst, so resultirt sogleich eine farblose Flüssig-

keit, welche durch die Entwickelung von Stickoxydgas lebhaft aufbraust. Beim Erwärmen der Flüssigkeit findet man darin Schwefelsäure und Salpetersäure. An der Luft zerfliesst die feste Verbindung und es entsteht salpetersäurehaltige Schwefelsäure.

Leitet man in die Auflösung der krystallisirten Verbindung in Schwefelsäure Schwefligsäuregas, so färbt sich dieselbe, besonders wenn man von Zeit zu Zeit etwas erhitzt, prächtig dunkelblau (Otto), und lässt man überschüssige schweflige Säure in einen Ballon treten, dessen Wandungen mit der krystallisirten Verbindung bedeckt sind, so beobachtet man auch hier an einzelnen Stellen, namentlich wo sich flüssige Tropfen bilden, eine bläuliche Färbung. Dieselbe Erscheinung tritt, nach A. Rose, ein, wenn man Stickoxydgas in Schwefelsäurehydrat leitet. Da diese blaue Verbindung offenbar in Folge der desoxydirenden Wirkung der schwefligen Säure auf die krystallisirte Verbindung entsteht, und die Farbenveränderung wahrscheinlich von salpetriger Säure herrührt, so hält Otto jene Krystalle für eine Untersalpetersäureverbindung, und nimmt an, dass die die blaue Farbe bedingende salpetrige Säure erst durch Desoxydation der Untersalpetersäure mittelst schwefliger Säure erzeugt wird. Wenn jedoch die Angaben Bussy's richtig sind, dass die concentrirte Schwefelsäure aus einem Gemenge von Stickoxydgas und Sauerstoffgas auf 4 Volumen des ersteren höchstens 1 Vol. des letzteren aufnimmt, so ist die Zusammensetzung der Bleikammerkrystalle aus salpetriger Säure und Schwefelsäure jedenfalls die richtige, da 4 Vol. Stickoxyd und 1 Vol. Sauerstoff gradeauf salpetrige Säure bilden. Man wird alsdann den Vorgang bei der oben angegebenen Darstellung der krystallisirten Verbindung durch folgende Gleichung darstellen können:



$$2\,SO_2 + 2\,NO_4 = (NO_3 \,.\, 2\,SO_3) + NO_3.$$

Die erwähnte blaue Verbindung ist sehr unbeständig, denn fortwährend entwickeln sich daraus Blasen von Stickoxydgas; es verschwindet die blaue Farbe allmälig, besonders aber bei Luftzutritt, und die Flüssigkeit wird wieder farblos.

Setzt man zu 60 Grm. eines Gemisches aus 9 Thln. concentrirter Schwefelsäure und 1 Thl. Salpetersäurehydrat 1 Grm. Schwefel, so findet schon bei 0° eine reichliche Entwickelung von schwefliger Säure statt, welche unter Erhitzung der Masse und starkem Aufschäumen fortdauert, bis aller Schwefel gelöst ist. Die Hälfte des letzteren geht hierbei als schweflige Säure weg; das zurückbleibende Gemisch ist farblos, dickflüssig und verhält sich wie die Lösung der Bleikammerkrystalle in Schwefelsäure (Schönbein).

Schwefelsaure Salze[1]); Syn. Vitriole; *Sulfates*. Die Schwefelsäure bildet mit den Basen drei Classen von einfachen Salzen, neutrale, saure und basische.

In den neutralen Salzen $RO\,.\,SO_3$ oder $2\,RO\,.\,S_2O_6 = \left.\begin{matrix}S_2O_4\\R_2\end{matrix}\right\}O_4$

---

[1]) Literatur: Gay-Lussac, Mém. d'Arcueil T. I, p. 215; Gilb. Annal. Bd. XXVII, S. 86; Annal. de chim. et de phys. T. LXIII, p. 431; Annal. d. Pharm. Bd. XXII, S. 305; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XI, S. 65. — Kane, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XIX, S. 1. — Graham, Phil. Mag. J. VI, p. 329; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXIX, S. 1. — Vohl, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXXIV, S. 57. — Otto, Ausführl. Lehrbuch der Chemie.

ist die Sauerstoffmenge der Säure dreimal so gross als die der Basis. Die zweifach-sauren Salze sind $RO . HO . 2 SO_3$ oder $RO . HO \, S_2 O_6 = \left.\begin{matrix} S_2 O_4 \\ R . H \end{matrix}\right\} O_4$. Die meisten neutralen sowie sämmtliche saure schwefelsauren Salze sind in Wasser löslich; unlöslich oder doch fast unlöslich sind der schwefelsaure Baryt, der schwefelsaure Strontian und das schwefelsaure Bleioxyd; das Kalksalz ist in Wasser schwer löslich. Die neutralen schwefelsauren Salze sind dagegen unlöslich in starkem Alkohol, mit Ausnahme des Eisenoxyd- und Chromoxydsalzes, sowie einiger weniger anderen Verbindungen der Säure mit schwachen Basen. Die basischen schwefelsauren Salze sind fast ohne Ausnahme in Wasser unlöslich, lösen sich aber in verdünnten Säuren auf. Die Lösungen der neutralen schwefelsauren Salze der Alkalien und alkalischen Erden lassen das Lackmuspapier unverändert, die der schweren Metalloxyde dagegen reagiren sauer. Die Salze der Schwefelsäure mit den stärksten Basen, so der Alkalien und alkalischen Erden, erleiden selbst bei den höchsten Temperaturen keine Veränderung, die mit den schwächeren Basen aber, wie die mit den Oxyden der schweren Metalle, werden in hoher Temperatur sämmtlich zersetzt, und zwar entweder in der Weise, dass, wie bei einigen Sesquioxydsalzen, die freigewordene Schwefelsäure unzersetzt entweicht, oder auch sich zuerst zerlegt, wobei dann schweflige Säure und Sauerstoff entweichen. Es bleiben dann die Oxyde, mit denen die Säure verbunden war, oder, wenn diese für sich allein reducirbar sind, regulinisches Metall zurück. Sämmtliche schwefelsauren Salze werden beim Glühen mit Kohle zerlegt; die Salze der Alkalien und alkalischen Erden hinterlassen Schwefelmetall; die der übrigen Metalloxyde geben entweder Schwefelmetall oder auch Oxyd, unter Entwickelung von schwefliger Säure. Beim Glühen eines schwefelsauren Salzes mit kohlensaurem Alkali und Kohle resultirt in jedem Falle ein alkalisches Schwefelmetall, daher dieses Verhalten als sehr gutes Erkennungsmittel der schwefelsauren Salze im Allgemeinen angewendet wird. Ferner benutzt man zur Erkennung der schwefelsauren Salze die Unlöslichkeit des weissen Barytniederschlages in Wasser wie in Säuren.

Die meisten schwefelsauren Salze lassen sich in wohl ausgebildeten Krystallen erhalten mit Krystallwasser, dessen Aequivalentenanzahl bei den verschiedenen Salzen variirt; ja die Anzahl der Aequivalente des Krystallwassers kann selbst bei einem und demselben Salze verschieden sein je nach der Temperatur, bei welcher die Krystalle sich ausbilden und ausscheiden, wie dies z. B. bei dem schwefelsauren Natron, der schwefelsauren Magnesia u. a. m. der Fall ist. Die schwefelsauren Salze der sogenannten Magnesiagruppe (Magnesia, Zinkoxyd, Eisenoxydul u. s. w.) enthalten sämmtlich, wenn bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirt, 7 Aeq. Wasser, von denen ein Aequivalent sehr hartnäckig in dem Salze zurückbleibt, während die sechs anderen Aequivalente schon bei 100° C. vollständig entweichen. Man nimmt deshalb in diesen sämmtlichen Salzen 1 Aeq. Constitutionswasser oder Halhydratwasser und 6 Aeq. Krystallwasser an, und schreibt die rationelle Formel z. B. der krystallisirten schwefelsauren Magnesia: $MgO . SO_3 + HO + 6 \, aq.$ Das bei 100° C. getrocknete Salz hat dann die Formel $MgO . SO_3 + HO$. Das Halhydratwasser kann oft durch ein schwefelsaures Salz (Kali, Natron,

Ammoniumoxyd und Lithion) vertreten werden, wodurch alsdann ein Doppelsalz resultirt, welches im krystallisirten Zustande nur 6 Aeq. Krystallwasser enthält, z. B. die schwefelsaure Kali-Magnesia: $MgO . SO_3 + KO . SO_3 + 6$ aq.

Aeusserst interessant sind die durch Combination zweier und mehrerer schwefelsaurer Salze der Magnesiagruppe resultirenden Doppelsalze, deren genauere Kenntniss wir H. Vohl zu verdanken haben, und welcher dieselben mit dem Namen der gepaarten Doppelsalze der Magnesiagruppe belegte (s. schwefelsaure Magnesia).

Die einfachen schwefelsauren Salze zeigen zum Theil ein grosses Bestreben, sich untereinander zu Doppelsalzen zu vereinigen. Es lassen sich deren mehrere Reihen aufstellen, worin die in einer jeden Reihe enthaltenen Glieder eine vollständige Uebereinstimmung, sowohl in Krystallform, als in der Anzahl der Aequivalente des Krystallwassers und ihrer ganzen chemischen Constitution zeigen. Eine wichtige Reihe dieser Doppelsalze bilden die Alaune, deren chemische Constitution durch die allgemeine Formel $R_2O_3 . 3SO_3 + RO . SO_3 + 24$ aq. ausgedrückt wird, und als deren Prototyp der gewöhnliche Alaun oder Kalialaun, $Al_2O_3 . 3SO_3 + KO . SO_3 + 24$ aq., betrachtet werden kann. (S. 2. Aufl., Bd. I, S. 387.)

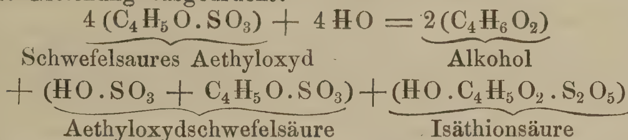
Die Alaune bilden auch gepaarte Doppelsalze, deren Wassergehalt gleich ist der Summe der Wasseratome der Bildungssalze; so giebt es gepaarte Alaune mit 48 Aeq. Wasser, und den Tripeldoppelsalzen entsprechende Tripelalaune mit 72 Aeq. Wasser (Vohl).

Schwefelsaures Aethyloxyd; neutraler Schwefelsäureäther, $C_4H_5O . SO_3$ oder $\left.\begin{matrix} S_2O_4 \\ (C_4H_5)_2 \end{matrix}\right\} O_4$, von Wetherill entdeckt. Es bildet sich durch Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf wasserfreien Aether oder absoluten Alkohol. Zur Darstellung dieser Verbindung leitet man den Dampf von wasserfreier Schwefelsäure, durch gelindes Erwärmen von Nordhäuser Vitriolöl erhalten, in einen durch eine Kältemischung aus Kochsalz und Schnee gut abgekühlten Kolben, welcher den reinen Aether enthält. Die Flüssigkeit in dem Kolben erlangt zuletzt eine syrupartige Consistenz und wird dann mit ihrem gleichen Volumen Aether und der vierfachen Menge Wasser geschüttelt, worauf zwei Flüssigkeitsschichten entstehen, von denen die obere das schwefelsaure Aethyloxyd, die untere stark saure Schichte freie Schwefelsäure, schweflige Säure, Aethionsäure und Aethyloxydschwefelsäure enthält. Die obere Schicht wird nun zur Entfernung der schwefligen Säure mit Kalkmilch geschüttelt, darauf mit Wasser gewaschen, filtrirt und der Aether abdestillirt. Die in der Retorte zurückbleibende ölige Flüssigkeit, welche ausser dem schwefelsauren Aethyloxyd noch eine Spur Aether und, in Folge der Zersetzung eines geringen Antheils des ersteren, etwas freie Säure enthält, wird in einer Schale mit wenig kaltem Wasser gewaschen, dessen letzten Antheile man sorgfältig durch Betupfen mit Filtrirpapier entfernt, und dann über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet.

Das schwefelsaure Aethyloxyd ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit von scharfem, brennendem Geschmack und pfeffermünzölartigem Geruch; mit Wasser nicht mischbar, und wird in der Wärme leicht dadurch zersetzt; mit Alkohol und Aether mischt es sich in jedem Verhältnisse. Auf Papier macht es einen Fettfleck, welcher nach einiger

Zeit wieder vollkommen verschwindet. Specif. Gewicht = 1,120. Die Verbindung lässt sich nur äusserst schwierig unzersetzt destilliren. Beim Erhitzen derselben in einer möglichst flachen Retorte in einem Strome von Kohlensäure geht bei 110° bis 120° C. ein kleiner Theil derselben in farblosen Oeltropfen über; sobald aber die Temperatur auf 130° bis 140° C. gestiegen ist, tritt Zersetzung ein, unter Schwärzung der Flüssigkeit, Entwickelung von schwefliger Säure, Alkoholdämpfen, und bei noch stärkerem Erhitzen von ölbildendem Gase.

Erhitzt man das schwefelsaure Aethyloxyd mit Wasser, so verschwindet es bei öfterem Umschütteln vollständig und verwandelt sich in Alkohol und eine Mischung von etwa gleichen Theilen Aethyloxydschwefelsäure und Isäthionsäure, nebst einer geringen Menge wahrscheinlich durch secundäre Zersetzung entstandener Methionsäure. Die Zersetzung wird, abgesehen von der Bildung der letzteren, durch folgende Gleichung ausgedrückt:



$$\underbrace{4\,(C_4H_5O.SO_3)}_{\text{Schwefelsaures Aethyloxyd}} + 4\,HO = \underbrace{2\,(C_4H_6O_2)}_{\text{Alkohol}}$$

$$+ \underbrace{(HO.SO_3 + C_4H_5O.SO_3)}_{\text{Aethyloxydschwefelsäure}} + \underbrace{(HO.C_4H_5O_2.S_2O_5)}_{\text{Isäthionsäure}}$$

Das schwefelsaure Aethyloxyd absorbirt in der Kälte Chlorgas mit grüner Farbe, ohne jedoch eine bemerkbare Zersetzung zu erleiden. Durch Kaliumsulfhydrat wird es in Mercaptan und schwefelsaures Kali umgesetzt: $C_4H_5O.SO_3 + KS.HS = C_4H_6S_2 + KO.SO_3$. Es löst sich in rauchender Salpetersäure und wird durch Wasser wieder daraus gefällt; neutralisirt man alsdann die Flüssigkeit genau durch Kalilauge, so bildet sich beim Erhitzen salpetrigsaures Aethyloxyd. Bei gleicher Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure und Kali destillirt ein in Wasser untersinkendes, nach Aepfeln riechendes Oel über.

Schwefelsaures Ammoniumoxyd, neutrales; Glauber's geheimer Salmiak, $NH_4O.SO_3 + HO$; von Glauber im 17. Jahrhundert zuerst dargestellt. Es findet sich in der Natur als Mascagnin (s. d. Art.); künstlich stellt man dasselbe dar durch Neutralisiren von Schwefelsäure mit Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak. In Fabriken sättigt man die durch Destillation thierischer Substanzen erhaltenen Lösungen von kohlensaurem Ammoniak entweder mit Schwefelsäure oder man zersetzt sie durch schwefelsauren Kalk, worauf man das Salz krystallisiren lässt. Um dasselbe von den verunreinigenden organischen Substanzen zu befreien, wird es einer gelinden Röstung unterworfen und dann aus Wasser umkrystallisirt. Es bildet farblose, gerade rhombische Säulen (gewöhnlich unregelmässig sechsseitig), hat einen bitteren, scharf salzigen Geschmack, verwittert etwas in warmer Luft, schmilzt bei 140° C., und zersetzt sich bei höherer Temperatur, wobei das Glas sehr angegriffen wird, in Ammoniak, Wasser, Stickstoff und schwefligsaures Ammoniak. Das Salz löst sich in 2 Thln. kaltem und in 1 Thl. siedendem Wasser, in Alkohol aber ist dasselbe unlöslich. Das schwefelsaure Ammoniumoxyd dient zur Darstellung von Salmiak (s. Bd. I, S. 319), zur Bereitung von Ammoniakflüssigkeit und kohlensaurem Ammoniumoxyd, zum Düngen sowie auch zur Alaunfabrikation. Smith empfiehlt das rohe Salz, um vegetabilische Stoffe unverbrennlich zu machen.

Zweifach-schwefelsaures Ammoniumoxyd, $NH_4O.SO_3 + HO.SO_3$, krystallisirt leicht, nach Marignac, aus einer heiss be-

reiteten Lösung des neutralen Salzes in concentrirter Schwefelsäure. Es bildet rhombische Säulen und ist etwas zerfliesslich.

Trägt man oxalsaures Ammoniak in concentrirte Schwefelsäure ein und lässt nicht allzu lange kochen, so erhält man beim Erkalten klinorhombische Krystalle einer Verbindung von saurem schwefelsaurem Ammoniumoxyd mit Oxalsäure: $NH_4O . SO_3 + HO . SO_3 + HO . C_2O_3$, welche sich beim Umkrystallisiren aus Wasser zersetzen, indem zuerst freie Oxalsäure auskrystallisirt (Marignac).

Dreiviertelsaures Salz, $3(NH_4O . SO_3) + HO . SO_3$, wird erhalten, wenn man zur Lösung des neutralen Salzes noch so viel Schwefelsäure fügt, als es schon enthält; nach dem Eindampfen und Erkaltenlassen krystallisirt dasselbe in klinorhombischen Tafeln von scharf saurem Geschmack (Mitscherlich).

Schwefelsaures Ammoniumoxyd-Natron, $NH_4O . SO_3 + NaO . SO_3 + 5HO$ (Riffault), wird in grossen, luftbeständigen Krystallen erhalten.

Schwefelsaures Antimonoxyd, neutrales, $SbO_3 . 3SO_3$, bildet sich beim Kochen von Antimon mit concentrirter Schwefelsäure, unter Entwickelung von schwefliger Säure, als weisse Salzmasse. Durch Wasser wird dasselbe zerlegt in unlösliches basisches und lösliches saures Salz. Nach Brandes krystallisirt das Salz in kleinen Nadeln aus einer Lösung in überschüssiger Schwefelsäure.

Man kennt mehrere basische Salze.

Zweidrittelsaures Salz, $SbO_3 . 2SO_3$, entsteht, nach Péligot, durch Behandlung von Algarothpulver mit rauchender Schwefelsäure in glänzenden, kleinen Krystallen. — Drittelsaures Salz, $SbO_3 . SO_3$, bildet sich, wenn man das vorhergehende pulvert und mit Alkohol digerirt, und bleibt als weisses Pulver beim Filtriren zurück (Brandes). — Sechstelsaures Salz, $2SbO_3 . SO_3$, wird aus dem zweidrittelsauren Salze durch Kochen desselben mit Wasser erhalten (Peligot).

Ein saures Salz, $SbO_3 . 4SO_3$, bildet sich bei Behandlung von Algarothpulver mit concentrirter Schwefelsäure unter Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure. Es krystallisirt in Nadeln, welche nur durch langes Verweilen im luftleeren Raume auf gebranntem Pfeifenthone trocken erhalten werden (Péligot).

Schwefelsaurer Baryt 1) neutrales Salz, $BaO . SO_3$. Diese Verbindung findet sich in der Natur sehr häufig, und in beträchtlicher Menge in schönen tafelförmigen Krystallen als Baryt oder Schwerspath (s. Bd. II, Abth. 1, S. 679). Um künstlich krystallisirten schwefelsauren Baryt zu erhalten, schmilzt man, nach Manross, 12 Grm. schwefelsaures Kali mit 52 Grm. wasserfreiem Chlorbarium in einem gut verschlossenen Tiegel zusammen. Bei Behandlung der erkalteten Masse mit Wasser bleibt ein krystallinisches Pulver von schwefelsaurem Baryt zurück. Krystallform und specifisches Gewicht stimmen mit denen des natürlich vorkommenden Schwerspaths überein.

Als amorphes Pulver erhält man diese Verbindung durch Fällen irgend eines Barytsalzes mit Schwefelsäure oder der Lösung eines schwefelsauren Salzes in Gestalt eines schweren, weissen geschmack- und geruchlosen Pulvers, welches in Wasser und allen verdünnten Säuren so gut wie unlöslich ist, in kochender concentrirter Schwefelsäure sich jedoch etwas auflöst. Durch längeres Kochen mit einer sehr concentrir-

ten Lösung der fixen kohlensauren Alkalien erleidet der schwefelsaure Baryt eine jedoch unter allen Umständen unvollständige Zersetzung, indem sich kohlensaurer Baryt und schwefelsaures Alkali bildet; etwas vollständiger gelingt diese Umsetzung durch Zusammenschmelzen der trockenen Substanzen. Durch Glühen mit Kohle oder organischen Substanzen wird der schwefelsaure Baryt in Schwefelbarium verwandelt. Dieselbe Veränderung erfährt er, nach Wurtz, wenn man über die rothglühende Masse Steinkohlengas streichen lässt, oder wenn man, nach Deville, die Masse in einem mit Schwefelkohlenstoffdampf beladenen Wasserstoffstrome glüht. —

Der natürliche Schwerspath findet gemahlen als Zusatz zum Bleiweiss (s. d. Art.) Anwendung; der durch Fällung fabrikmässig bereitete amorphe schwefelsaure Baryt wird unter dem Namen: *Blanc fix* oder Permanentweiss (s. Bd. II. 1. S. 6) als Farbmaterial benutzt.

2) Saures Salz, $BaO.SO_3 + HO.SO_3$, entsteht, nach Berzelius, wenn man geglühten schwefelsauren Baryt mit concentrirter Schwefelsäure übergossen in einer verschlossenen Flasche an einem warmen Orte stehen lässt. Nach Liès-Bordat und Jacquemin [1]) löst concentrirte Schwefelsäure Baryt, Chlorbarium, Schwefelbarium, chlorsauren, phosphorsauren Baryt u. s. w. unter Bildung von saurem schwefelsaurem Baryt und gleichzeitiger Ausscheidung der betreffenden Säure auf. Das Salz krystallisirt in mikroskopischen Prismen. Lässt man die Mutterlauge davon in einer offenen Flasche stehen, so dass sie langsam Feuchtigkeit anziehen kann, so schiessen daraus seideglänzende Nadeln an von der Zusammensetzung $BaO . SO_3 + HO.SO_3 + 2 aq$. Beide Salze werden durch Wasser sogleich zersetzt.

Schwefelsaures Baryt-Natron, $BaO . SO_3 + NaO . SO_3$, entsteht, nach Berthier, durch Zusammenschmelzen gleicher Aequivalente der Bestandtheile; es bildet nach dem Erstarren eine undurchsichtige, perlmutterglänzende, krystallinische, sehr harte Masse.

Schwefelsaure Beryllerde. Beryllerde und Schwefelsäure vereinigen sich in mehreren Verhältnissen.

1) Neutrales Salz, $Be_2O_3 . 3 SO_3 + 12 aq.$, wird erhalten durch Auflösen der Beryllerde oder des kohlensauren Salzes in kalter Schwefelsäure, mit Anwendung eines geringen Ueberschusses der letzteren. Beim freiwilligen Verdunsten krystallisirt das Salz in grossen Quadratoctaëdern. Versetzt man die Lösung mit Weingeist, so wird es als krystallinisches Pulver gefällt. Es löst sich sehr leicht in Wasser, weniger aber, wenn dieses etwas angesäuert ist. Nach Debray nimmt Wasser von 14° C. nahezu das gleiche Gewicht des Salzes auf. In absolutem Alkohol ist es unlöslich. Die Krystalle verwittern in warmer Luft, schmelzen beim Erhitzen, blähen sich stark auf wie Alaun und hinterlassen beim starken Glühen reine Beryllerde. Bei 35° C. verlieren dieselben 4 Aeq. Krystallwasser und zerfallen dabei; zwischen 100° und 110° C. enthalten sie nur noch 1 Aeq. Wasser, welches Weeren als Constitutionswasser betrachtet. Die Verbindung zerfällt mit dem Verluste ihres Krystallwassers zu einem grauen Krystallmehl, ohne dass ihre Löslichkeit dadurch auffallend abnimmt; bei 150° bis 200° C. geht noch keine Schwefelsäure fort (Weeren).

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXV, S. 314.

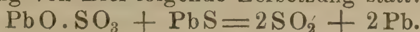
2) Basische Salze. Drittel-schwefelsaure Beryllerde, $Be_2O_3 . SO_3$, entsteht, wenn man die Lösung des neutralen Salzes so lange mit kohlensaurer Beryllerde kocht, als sich noch Kohlensäure entwickelt und die Flüssigkeit, ohne vorher zu verdünnen, verdunsten lässt; das Salz bildet eine gummiartige, undurchsichtige Masse. Verdünnt man indessen die Lösung vor dem Verdampfen, so scheidet sich daraus sechstel-schwefelsaure Beryllerde, $2 Be_2O_3 . SO_3 + 3 aq.$, in Form eines weissen Pulvers ab; aus dem Filtrate aber erhält man beim Verdampfen eine gummiartige Masse von halbschwefelsaurer Beryllerde, $2 Be_2O_3 . 3 SO_3$.

Schwefelsaures Bleioxyd: $PbO . SO_3$. Diese Verbindung findet sich in Krystallen in der Natur als Bleivitriol (s. d. Art.), sowie in einigen anderen Mineralien in Verbindung mit kohlensaurem Bleioxyd, z. B. Lanarkit, Leadhillit u. s. w. Das schwefelsaure Bleioxyd scheidet sich, nach Manross, nach dem Schmelzen von schwefelsaurem Kali mit Chlorblei bei dem Auskochen der Masse als weisses, schweres krystallinisches Pulver aus, in welchem man bei geringer Vergrösserung schon tafelförmige Krystalle von der Form des natürlich vorkommenden Bleivitriols erkennt.

Gewöhnlich erhält man das schwefelsaure Bleioxyd in Gestalt eines weissen, aus kleinen Krystallen bestehenden Niederschlages beim Fällen der Auflösung eines Bleioxydsalzes mit Schwefelsäure. In grosser Menge wird dasselbe auch als Nebenproduct in den Färbereien gewonnen bei der Zersetzung des Alauns mit essigsaurem Bleioxyd behufs der Darstellung einer Auflösung von essigsaurer Thonerde. In reinem Wasser wie in verdünnter Schwefelsäure ist das Salz unlöslich, concentrirte Schwefelsäure aber sowie Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure lösen es etwas auf; letztere zersetzt es sogar beim Kochen in farblose Krystallblättchen von Chlorblei. In grösserer Menge wird dasselbe von einigen Ammoniaksalzen aufgelöst, so von dem schwefelsauren, salpetersauren, essigsauren und weinsteinsauren Ammoniak. Beim Kochen des schwefelsauren Bleioxyds mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron oder kohlensaurem Kali, besser anderthalbkohlensauren Salzen (H. Rose) findet dieselbe Umsetzung statt, wie bei gleicher Behandlung des schwefelsauren Baryts; kohlensaures Bleioxyd scheidet sich ab und schwefelsaures Alkali geht in Lösung. Nach J. Löwe löst sich das schwefelsaure Bleioxyd in wässerigem unterschwefligsaurem Natron, in Folge der Bildung von unterschwefligsaurem Bleioxyd-Natron.

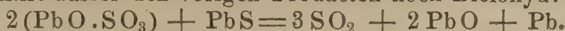
Das schwefelsaure Bleioxyd schmilzt in der Glühhitze ohne Zersetzung; nach Marchand und Scheerer verliert das Salz dabei jedoch bald einen Theil der Schwefelsäure, namentlich bei Gegenwart von Kieselsäure oder Thon. Vor dem Löthrohre auf Kohle erhitzt, wird es leicht unter Entweichen von schwefliger Säure zu metallischem Blei reducirt. Beim Erhitzen des Salzes mit Kohle ist das erhaltene Product verschieden je nach der Temperatur und der Menge der Kohle; bei raschem Erhitzen mit überschüssiger Kohle erhält man Einfach-Schwefelblei, PbS, bei allmälig gesteigerter Temperatur aber resultirt unter bedeutender Entwickelung von schwefliger Säure das Subsulfuret, Pb_2S. Wendet man gerade so viel Kohle an, als zur Desoxydation der Schwefelsäure und Reduction des Oxydes erforderlich ist, so erhält man metallisches Blei, mit der halben Menge Kohle aber Bleioxyd.

Von Wichtigkeit für die hüttenmännische Gewinnung des Bleies ist auch die wechselseitige Zersetzung zwischen schwefelsaurem Bleioxyd und Schwefelblei. Schmilzt man gleiche Aequivalente beider in einem Thontiegel, so findet unter Entwickelung von schwefliger Säure und Ausscheidung von Blei folgende Zersetzung statt:



$$PbO . SO_3 + PbS = 2 SO_2 + 2 Pb.$$

Bei Anwendung der doppelten Menge von schwefelsaurem Bleioxyd resultirt ausser den vorigen Producten noch Bleioxyd:



$$2 (PbO . SO_3) + PbS = 3 SO_2 + 2 PbO + Pb.$$

Eisen und Zink reduciren das schwefelsaure Bleioxyd vollständig zu einer schwammigen Masse von metallischem Blei. Man erhält auf diese Weise den sogenannten Bleischwamm; s. d. Art. 2. Aufl. Bd. II, 1. S. 25. Mit einer Lösung von chromsaurem Kali zusammengerieben entsteht Chromgelb (s. d. Art.).

Wegen seiner krystallinischen Beschaffenheit ist das schwefelsaure Bleioxyd als Surrogat für Bleiweiss nicht gut anwendbar, weil es nur unvollständig deckt; indessen kann man dieses Salz auch im amorphen Zustande und deshalb von grösserem Deckungsvermögen erhalten, wenn man Bleiglätte mit bleizuckerhaltigem Wasser zu einem dicken Brei anrührt und nach und nach Schwefelsäure zusetzt. Das gewonnene Product enthält einen grossen Ueberschuss an Bleioxydhydrat und kann anstatt Bleiweiss benutzt werden.

Das in den Färbereien als Nebenproduct abfallende schwefelsaure Bleioxyd kann entweder auf Chromgelb verarbeitet werden, oder man reducirt daraus metallisches Blei. Sehr vortheilhaft ist die von Völckel empfohlene Reductionsmethode. Man erhitzt das Salz in einem Flammofen mit zerkleinerter Holzkohle oder Kohlenklein, bearbeitet die glühende Masse tüchtig mit eisernen Stangen und verfährt im Uebrigen wie bei dem Rösten und Schmelzen des Bleiglanzes. Man erhält hierdurch fast die ganze Menge des Bleies und zwar chemisch rein. Die bleihaltigen Schlacken geben in einem Krummofen mit Frischschlacken niedergeschmolzen noch etwas Blei, aber minder rein. Von einem Centner schwefelsaurem Bleioxyd erhält man im Ganzen etwa 60 Pfund metallisches Blei. Schnedermann empfiehlt, das lufttrockene Salz mit 67 Proc. Kreide, 12 bis 16 Proc. Kohle und 37 Proc. Flussspath in einem Ofen zu schmelzen. Nach Rolle wirft man zur Wiedergewinnung des Bleioxydes aus dem schwefelsauren Bleioxyde auf dieses breiartige Salz ein Stück gebrannten Kalk, und löscht diesen alsdann mit heissem Wasser. Das sich hierbei abscheidende Bleioxyd wird durch Schlämmen von Kalk und Gyps getrennt. Nach Tipp ist ein nochmaliges Erhitzen der Masse nach dem Löschen des Kalkes nöthig. Niemals wird indessen alles Bleioxyd abgeschieden.

Ein basisch-schwefelsaures Bleioxyd, $2 PbO . SO_3$, wird, nach Kühn, erhalten durch Digestion von frisch gefälltem schwefelsauren Bleioxyd mit Aetzammoniak.

Schwefelsaures Bleioxyd-Ammoniumoxyd: $PbO . SO_3 + NH_4O . SO_3$. Von Wöhler entdeckt. Zur Darstellung desselben schlägt man am besten eine mässig concentrirte Lösung von essigsaurem Bleioxyd mit überschüssiger Schwefelsäure nieder, neutralisirt die Flüssigkeit mit Ammoniak und erhitzt zum Sieden, wodurch bei Gegenwart einer hinreichenden Menge des Ammoniaksalzes der ganze Niederschlag sich löst. Beim Erkalten schiesst das Doppelsalz in fei-

nen, durchsichtigen, glänzenden Krystallen an. Findet keine Ausscheidung von Krystallen statt, so muss die Flüssigkeit wieder erhitzt und so viel Schwefelsäure zugefügt werden, bis ein Niederschlag anfängt sich zu zeigen; beim Erkalten krystallisirt alsdann das Doppelsalz jedenfalls aus. Wasser zieht daraus 39,4 Proc. schwefelsaures Ammoniumoxyd aus und lässt 60,6 Proc. schwefelsaures Bleioxyd zurück. Beim Erhitzen geben die Krystalle ein Sublimat von schwefligsaurem Ammoniak (Wöhler).

Schwefelsaures Bleioxyd mit Chlorblei wurde von Becquerel[1]) bei einer siebenjährigen Einwirkung von Bleiglanz auf eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd und Chlornatrium neben anderen Producten in Krystallnadeln erhalten.

Schwefelsaures Ceroxyd, $Ce_2O_3 . 3SO_3$, wird erhalten durch Auflösen des Oxyds in Schwefelsäure und Abdampfen zur Krystallisation. Die citrongelben Krystalle gehören dem hexagonalen Systeme an, verwittern an der Luft, sind in wenig Wasser löslich und werden durch eine grössere Menge Wasser zersetzt, indem sich ein schwefelgelbes basisches Salz niederschlägt; dieses bedarf zur Lösung 2500 Thle. Wasser (Mosander). Löst man dasselbe in Schwefelsäure, so krystallisirt das neutrale Salz wieder aus mit 9 Aeq. Krystallwasser. Das basische Salz hat, nach Hermann, die Zusammensetzung $3Ce_2O_3 . 4SO_3 + 9HO$; Marignac hält es für ein Oxydul-Oxydsalz. — Beim Glühen des neutralen schwefelsauren Ceroxyds an der Luft resultirt ein dunkelziegelrothes Pulver, ebenfalls ein basisches Salz, welches durch ferneres Glühen nicht weiter zersetzt wird, aber durch Digestion mit kaustischem Ammoniak in eine hellfleischrothe Verbindung übergeht.

Schwefelsaures Ceroxyd-Kali: $Ce_2O_3 . 3SO_3 + 2KO . SO_3$ (Hermann). Zur Darstellung legt man schwefelsaures Kali in eine Auflösung des Ceroxydsalzes; der Niederschlag ist ein citrongelbes Pulver, welches aus der wässerigen Lösung krystallisirt erhalten werden kann. In einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Kali ist das Doppelsalz unlöslich; beim Glühen färbt es sich weiss, verliert dabei Schwefelsäure und Sauerstoff und hinterlässt das Oxyduldoppelsalz. — Das Ammoniakdoppelsalz krystallisirt monoklinometrisch.

Schwefelsaures Ceroxydul, $CeO . SO_3 + 3aq.$, wird durch Auflösen des kohlensauren Ceroxyduls in Schwefelsäure erhalten, oder, nach Marignac, aus dem schwefelsauren Ceroxydul-Oxyd. Wenn man dieses gelbe Salz bei Anwendung überschüssiger Schwefelsäure oder Salpetersäure in Wasser löst und die gelbrothe Lösung mit Wasser verdünnt, so scheidet sich ein in Wasser unlösliches Salz ab, welches nach dem Auswaschen mit Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure bis zur vollständigen Entfärbung gekocht wird. Beim langsamen Verdampfen krystallisirt alsdann das schwefelsaure Ceroxydul in farblosen Rhombenoctaëdern aus, bisweilen sind sie etwas röthlich gefärbt. Sie enthalten, nach Otto, 3 Aeq. Krystallwasser, welches beim Erhitzen entweicht, und lösen sich in kaltem Wasser ziemlich leicht. Erhitzt man die Lösung, so scheidet sich eine reichliche Menge kleiner, röthlicher Prismen ab von der Zusammensetzung $2(CeO . SO_3) + 3HO$;

[1]) Compt. rend. Bd. XXXIV, p. 29; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIV, S. 199.

dieses Salz ist viel schwieriger in Wasser löslich. Lässt man die Mutterlauge über den Krystallen erkalten, so lösen sich diese wieder vollständig darin auf; man muss sie daher aus der noch heissen Flüssigkeit herausnehmen und pressen (Otto). — Durch Glühen an der Luft erhält man ein basisches Oxydsalz. Die röthliche Farbe des schwefelsauren Ceroxyduls rührt von einem Gehalte an Didym her (Mosander).

Schwefelsaures Ceroxydul-Oxyd, $3\,CeO \,.\, 2\,Ce_2O_3 \,.\, 4\,SO_3 + HO$, bildet sich, nach Marignac, beim Behandeln von geglühtem Ceroxyd mit Schwefelsäure in Form einer gelben Masse. Diese löst sich bei Gegenwart eines ziemlich grossen Ueberschusses von Schwefelsäure oder Salpetersäure leicht in Wasser und fällt beim Verdünnen der Lösung mit Wasser unverändert nieder. Durch Kochen mit Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure erhält man reines schwefelsaures Ceroxydul.

Schwefelsaures Ceroxydul-Ammoniak entsteht, nach Beringer, wenn man die Lösungen beider Salze vermischt und zum Sieden erhitzt; das Doppelsalz fällt als krystallinisches Pulver zu Boden, welches durch Auflösen und Umkrystallisiren in stumpfen Rhomboëdern erhalten wird.

Schwefelsaures Ceroxydul-Kali: $CeO.SO_3 + KO.SO_3$. Von Berzelius dargestellt. Man bringt festes schwefelsaures Kali in eine wässerige Lösung eines Ceroxydulsalzes, welche freie Säure enthalten kann, worauf das Doppelsalz als ein weisses Pulver niederfällt, da es in einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali unlöslich ist; in reinem Wasser löst es sich etwas auf. Löst man das Pulver in kochendem Wasser auf, so krystallisirt das Doppelsalz beim Erkalten aus. Es schmilzt beim Glühen, ohne zersetzt zu werden. — Ein anderes Doppelsalz, $2\,CeO \,.\, SO_3 + KO \,.\, SO_3$, wird, nach Hermann, erhalten, wenn man concentrirte Lösungen von gleichen Gewichtstheilen beider einfachen Salze zusammenbringt; es scheidet sich als weisser, körniger Niederschlag ab.

Schwefelsaures Ceroxydul-Natron, $2\,CeO.SO_3 + NaO.SO_3$, von Beringer dargestellt; scheidet sich als weisser, körniger Niederschlag ab, wenn man die Lösungen beider Salze zusammenmischt und zum Sieden erhitzt.

Schwefelsaures Chromoxyd. Chromoxyd und Schwefelsäure verbinden sich in verschiedenen Verhältnissen, eine Reihe von Salzen bildend, welche mit denen der Thonerde in vieler Beziehung Aehnlichkeit besitzen. Sie sind vorzugsweise von Schrötter, Traube und Moberg genauer untersucht worden [1]).

1. Neutrales Salz. a. Wasserfreie rothe unlösliche Modification: $Cr_2O_3.3\,SO_3$ (Schrötter) oder $2\,(Cr_2O_3.3\,SO_3) + HO.SO_3$ (Traube). Dieses Salz bildet sich, nach Schrötter, wenn man die Lösung des Chromoxydhydrats in Schwefelsäure abdampft, bis die überschüssige Schwefelsäure anfängt zu entweichen, oder wenn man die violette oder grüne Modification mit Schwefelsäure bis zum Entweichen derselben

---

[1]) Literatur: Schrötter, Poggend. Annal. Bd. LIII, S. 513. — Traube, Annal. d. Chem u. Pharm. Bd. LXVI, S. 87 u. S. 168. — Moberg, daselbst, Bd. LXVI, S. 92. — Leykauf, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XIX, S. 225. — Löwel, Annal. d. chim. et phys. [3]; T. XLIV, p. 318, u. Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1855, S. 376.

erhitzt. In dem Maasse als die grüne Farbe verschwindet setzt sich das Salz als ein pfirsichblüthrothes Pulver ab. Es ist in Wasser, Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Königswasser und Ammoniak vollkommen unlöslich, wird aber durch siedende Kalilauge leicht zersetzt, weniger dagegen durch Kochen mit einer Lösung von kohlensaurem Alkali. In starker Glühhitze wird dasselbe zersetzt unter Entwickelung von schwefliger Säure und Sauerstoffgas und Zurücklassung von Chromoxyd. Dieses Salz zeigt einen auffallenden Farbenwechsel unter verschiedenen Umständen; im directen Sonnenlichte erscheint es grün bis graugrün, im Kerzenlichte spahngrün, im zerstreuten Lichte blassroth; in höherer Temperatur nimmt es jedesmal eine vorübergehende pfirsichblüthrothe Farbe an. Nach Kopp entsteht das Salz auch, wenn man fein gepulvertes saures chromsaures Kali in fast siedende concentrirte Schwefelsäure einträgt; es setzt sich dabei unter lebhafter Sauerstoffentwickelung als violettes Pulver ab; ebenso kann dasselbe erhalten werden, wenn man eine Lösung von Chromalaun mit einem grossen Ueberschusse von Schwefelsäure eindampft (Traube).

b. Violette Modification: $Cr_2O_3 . 3 SO_3 + 15 HO$. Löst man 8 Thle. Chromoxydhydrat, bei 100°C. getrocknet, in 9 bis 10 Thln. englischer Schwefelsäure und lässt die anfänglich grüne Lösung einige Wochen lang bei mässiger Temperatur stehen, so geht dieselbe durch Aufnahme von Wasser in die violette Modification über und erstarrt allmälig zu einer grünblauen krystallinischen Kruste, welche von Wasser mit blaurother Farbe aufgenommen wird. Aus dieser Lösung wird das Salz durch Alkohol vollständig als violettes Krystallmehl niedergeschlagen. Versetzt man die nicht zu concentrirte wässerige Lösung desselben nach und nach mit starkem Alkohol, so lange der entstehende Niederschlag sich wieder löst, und genau bis zu dem Punkte, wo durch weiteren Zusatz von Alkohol eine bleibende Fällung entstehen würde, und stellt die Lösung alsdann in einem mit einer feuchten Blase überbundenen Gefässe hin, so krystallisirt das Salz in dem Maasse als das Wasser verdunstet, in regelmässigen Octaëdern aus, welche im zurückgeworfenen Lichte violett, im durchgehenden granatroth erscheinen. Eine andere zweckmässige Darstellungsmethode besteht, nach Löwel, darin, dass man 5 Thle. Chromoxydhydrat in $12^1/_2$ Thln. concentrirter Salpetersäure löst, darauf mit $12^1/_2$ Thln. Wasser verdünnt und nach viertelstündigem Kochen, nach dem Abkühlen, wobei die Lösung roth geworden ist, $7^1/_2$ Thle. concentrirte Schwefelsäure hinzufügt, welche zuvor mit 15 Thln. Wasser verdünnt und abgekühlt worden ist. Wenn man diese Flüssigkeit mit 120 Thln. Alkohol schüttelt, so scheidet sich das Salz in kleinen Krystallen ab, welche mit Weingeist abgewaschen und zwischen Fliesspapier getrocknet werden. — Nach Traube lässt sich das Salz auch auf folgende Weise darstellen: Man löst 1 Thl. aus Schwefelsäure umkrystallisirter Chromsäure in $1^1/_2$ Thln. concentrirter Schwefelsäure und 3 Thln. Wasser; zu dieser in kaltes Wasser gestellten Mischung lässt man tropfenweise Alkohol treten, und giebt nach beendigter Desoxydation absoluten Alkohol zu, wodurch sofort blaues schwefelsaures Chromoxyd ausgefällt wird. Oder man löst 1 Thl. Chromsäure in $1^1/_2$ Thln. concentrirter Schwefelsäure und $2^1/_4$ Thln. Wasser und setzt in die in einer flachen Schale befindliche Mischung einen Porcellantiegel mit Aether. Nach einigen Stunden erstarrt fast die ganze Masse zu kleinen Krystallen des blauen Salzes (Traube).

Das blaue schwefelsaure Chromoxyd kann mit Alkohol, dessen Siedepunkt 80° C. ist, gekocht werden, ohne in die grüne Modification überzugehen. Bei 100° C. schmilzt das Salz, unter Abgabe von 10 Aeq. Wasser, zu einer grünen Flüssigkeit, welche zu einer grünen amorphen Masse erstarrt; dieselbe Veränderung erfolgt, wenn man die wässerige Lösung des Salzes zum Sieden erhitzt. Auch wenn man die Lösung des Salzes mit Weingeist übergossen längere Zeit stehen lässt, geht die violette Modification allmälig in die grüne über.

c. Grüne Modification: $Cr_2O_3 . 3SO_3 + 5HO$. Sie wird durch Auflösen des Chromoxydhydrats in concentrirter Schwefelsäure nach den bei der violetten Modification angegebenen Verhältnissen erhalten. Bei Anwendung einer Temperatur von 50° bis 60° C. geht zwar die Lösung rascher von Statten, allein das Salz enthält dann stets einen Ueberschuss an Säure, welcher nicht abgeschieden werden kann. Am besten stellt man es aus dem violetten Salze dar, welches bei 100° C. in seinem Krystallwasser schmilzt unter Abgabe von 10 Aeq. Wasser, und einen grünen, durchsichtigen, amorphen Rückstand lässt. Erhitzt man die wässerige Lösung des violetten Salzes auf 65° bis 70° C., so verwandelt sich dieselbe ebenfalls in die grüne Modification, welche beim Verdunsten als eine gummiartige Masse zurückbleibt. Das grüne schwefelsaure Chromoxyd löst sich in Alkohol mit schön grüner Farbe, krystallisirt aber unter keiner Bedingung, selbst nicht bei einem grossen Ueberschusse von Weingeist, aus. Eine concentrirte Lösung desselben geht, besonders wenn sie einen geringen Ueberschuss an Säure enthält, nach 3 bis 4 Wochen unter Anziehung von Wasser von selbst in die violette Modification über. Chlorbarium fällt aus der Lösung des grünen Salzes die Schwefelsäure nur unvollständig, während dieselbe aus dem violetten Salze vollständig niedergeschlagen wird.

2. Zweidrittel-schwefelsaures Chromoxyd, $Cr_2O_3 . 2SO_3$, bildet sich, nach Schrötter, wenn man noch feuchtes Chromoxydhydrat bis zur völligen Sättigung in mässig verdünnter Schwefelsäure auflöst. Die grüne Lösung lässt beim Verdampfen einen grünen Rückstand, welcher im durchfallenden Lichte dunkel rubinroth erscheint, keine Krystallisation zeigt und bei Rothglühhitze ohne Farbenveränderung in Chromoxyd verwandelt wird. Es löst sich leicht in einer geringen Menge Wasser; die Lösung ist bei durchfallendem Lichte rubinroth. Beim Verdünnen derselben mit Wasser scheidet sich, besonders beim Erhitzen, ein hellgrünes Pulver aus.

3. Zweineuntel-schwefelsaures Chromoxyd, $3Cr_2O_3 . 2SO_3 + 12HO$, ist, nach Schrötter, das lichtgrüne Pulver, welches sich beim Erhitzen der verdünnten Lösung des vorigen Salzes ausscheidet. Dasselbe ist in Wasser unlöslich, in Säuren löslich, und wird durch Aetzkali und kohlensaure Alkalien bei längerem Digeriren zersetzt.

4. Halbschwefelsaures Chromoxyd, $2Cr_2O_3 . 3SO_3$, entsteht, nach Krüger, wenn man eine Lösung von schwefelsaurem Chromoxyd so lange erhitzt, bis die anfangs grüne Farbe rosenroth geworden ist. Diese Verbindung ist in Wasser unlöslich.

Die Niederschläge, welche die Alkalien in der Lösung des schwefelsauren Chromoxyds hervorbringen, sind ebenfalls basische Salze, die jedoch je nach der Concentration der Flüssigkeit und der Menge des angewandten Alkalis eine sehr verschiedene Zusammensetzung und Beschaffenheit zeigen.

Schwefelsaures Chromoxyd-Ammoniumoxyd, Ammoniak-Chromalaun, $Cr_2O_3 . 3SO_3 + NH_4O . SO_3 + 24HO$. Man bereitet dasselbe aus schwefelsaurem Ammoniak und schwefelsaurem Chromoxyd (Schrötter) oder zweifach-chromsaurem Ammoniak (Traube) wie das entsprechende Kalidoppelsalz. Wegen seiner geringeren Löslichkeit krystallisirt dasselbe viel leichter als das Kalisalz in prächtig rubinrothen Octaëdern, welche ein lavendelblaues Pulver geben. Specif. Gewicht = 1,738. Aus einer concentrirten Lösung des violetten schwefelsauren Chromoxyds fällt diese Verbindung bei Zusatz von schwefelsaurem Ammoniak als veilchenblaues Krystallmehl nieder; durch Alkohol ist sie aus der wässerigen Lösung nicht fällbar. Die Krystalle verwittern langsam an der Luft, schmelzen bei 100° C. unter Abgabe von 18 Aeq. Wasser zu einer grünen Flüssigkeit; der Rückstand erstarrt zu einer grünen gummiartigen Masse mit 6 Aeq. Wasser, der der grünen Modification des schwefelsauren Chromoxyds entsprechenden Doppelverbindung. Bei 200° C. entweichen die übrigen 6 Aeq. Wasser, und es bleibt das Salz wasserfrei und grün zurück. Die kalt bereitete violette Auflösung geht bei 75° C. in die grüne Modification über und krystallisirt dann nicht mehr; lässt man dieselbe aber nach dem Erkalten 10 bis 12 Tage stehen, so kehrt die violette Farbe wieder zurück und damit auch die Krystallisationsfähigkeit.

Schwefelsaures Chromoxyd-Kali, Kali-Chromalaun, Chromalaun: $Cr_2O_3 . 3SO_3 + KO . SO_3 + 24HO$. Diese Verbindung wird erhalten, wenn man die Lösungen von violettem schwefelsauren Chromoxyd und schwefelsaurem Kali mischt, etwas freie Schwefelsäure zugiebt und der langsamen Verdunstung überlässt. Als die billigste und bequemste Methode empfiehlt Schrötter, zu einer Lösung von saurem chromsaurem Kali 1 Aeq. Schwefelsäure zu setzen, zur Reduction der Chromsäure einen Strom von schwefliger Säure durch die Lösung zu leiten, wobei jedoch eine zu starke Temperaturerhöhung sorgfältig zu vermeiden ist, und dann die Lösung, nachdem sie eine rein violette Farbe angenommen hat, an einem kühlen Orte der freiwilligen Verdunstung zu überlassen. Die Bildung geschieht nach der Gleichung $KO . 2CrO_3 + SO_3 + 3SO_2 = KO . SO_3 + Cr_2O_3 . 3SO_3$. Die Reduction der Chromsäure kann indessen auch durch Alkohol bewirkt werden, in welchem Falle man jedoch auf 1 Aeq. chromsaures Salz 4 Aeq. Schwefelsäure anwenden muss: $KO . 2CrO_3 + 4SO_3 = Cr_2O_3 . 3SO_3 + KO . SO_3 + 3O$. Nach einer Vorschrift von Böttger löst man 3 Thle. saures chromsaures Kali in 12 Thln. Wasser, giebt hierzu 4 Thle. concentrirte Schwefelsäure, giesst das Gemisch nach dem Erkalten in eine durch Wasser oder besser durch eine Kältemischung abgekühlte Porcellanschale, und fügt nun unter beständigem Umrühren nach und nach so lange 80procentigen Weingeist hinzu, als man noch ein Aufbrausen und die Entwickelung von Aldehyd- und Aetherdämpfen bemerkt. Nach etwa 24 Stunden setzt sich ein grauviolettes, fein krystallinisches Pulver ab, welches man nach dem Abgiessen der Mutterlauge auf einem Filter mit kaltem Wasser so lange auswäscht, bis es rein violett geworden ist, und die ablaufende Flüssigkeit dieselbe Farbe zeigt. Alsdann löst man das Pulver bei einer 35° C. nicht übersteigenden Temperatur in möglichst wenig Wasser, und stellt die Lösung an einen kühlen Ort auf einen schlechten Wärmeleiter und mit einer Holzplatte bedeckt, zur Krystallisation. Nach etwa

24 Stunden haben sich eine Menge grosser und schöner Krystalle ausgeschieden. Nach Traube wird 1 Thl. saures chromsaures Kali bei geringer Erwärmung in 2 Thln. Schwefelsäure und soviel Wasser aufgelöst, dass bei gewöhnlicher Temperatur keine Ausscheidung von Krystallen stattfinden kann. Diese Lösung trägt man zur Vermeidung allzu starker Erwärmung nach und nach in Alkohol ein, welcher sich in einer mit kaltem Wasser umgebenen Schale befindet. Hierbei fällt ein grosser Theil des gebildeten Chromalauns in Gestalt eines Krystallmehls nieder. Die Mutterlauge dampft man ein unter Zusatz von etwas Salpetersäure, welche die Umwandlung in die grüne Modification verhindert, und vermischt dieselbe mit ungefähr dem gleichen Gewichte Weingeist. Am folgenden Tage ist der grösste Theil des in der Mutterlauge enthaltenen Chromalauns auskrystallisirt. Man löst die erhaltenen Krystalle in einem Kolben unter beständigem Umschwenken bei 50° C. wieder auf und stellt die Lösung zur Krystallisation hin.

Der Chromalaun krystallisirt in schönen, bisweilen sehr grossen, dunkelpurpurfarbenen, fast schwarz erscheinenden Octaëdern; die kleineren und durchscheinenden Krystalle sind sehr schön rubinroth. Er bedarf bei gewöhnlicher Temperatur 7 Thle. Wasser zur Lösung; die Lösung ist schmutzig blau mit einem Stich ins Rothe; Alkohol fällt das Doppelsalz wieder unverändert aus. Beim Erhitzen der Lösung bis auf 70° oder 80° C. nimmt sie eine schön grüne Farbe an, indem sich grünes schwefelsaures Chromoxyd oder vielleicht der diesem entsprechende Alaun bildet, welcher eben so wenig wie jenes krystallisirbar ist. Allmälig geht aber nach einigen Wochen die grüne Farbe wieder in die violette zurück, und sofort erhält man dann wieder Krystalle. Erhitzt man den violetten Chromalaun in einem Platintiegel so lange auf 200° C., als noch Gewichtsverlust stattfindet, so bleibt die grüne Modification desselben als eine dunkelgrüne, poröse Masse zurück mit noch 2 Aeq. Wasser, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur weder in Wasser noch in Säuren auflöst; erst durch anhaltendes Kochen erfolgt allmälig Auflösung. Zwischen 300° und 400° C. geht alles Wasser weg, und es bleibt wasserfreier Chromalaun als hellgrüne Masse zurück, in Wasser und Säuren bei gewöhnlicher Temperatur unlöslich; durch kochendes Wasser aber wird dieses Salz zersetzt, indem sich schwefelsaures Kali auflöst und wasserfreies schwefelsaures Chromoxyd ungelöst zurückbleibt. Hertwig erhielt das wasserfreie Doppelsalz, indem er zu einer bis zur Syrupsdicke eingedampften Lösung von Chromalaun sehr concentrirte Schwefelsäure setzte, und so lange im Sandbade erwärmte, bis sich bei etwa 200° C. Dämpfe von Schwefelsäure zu zeigen anfingen. So dargestellt bildet das wasserfreie Salz ein hellgrünes Pulver, welches weder von kochendem Wasser noch von Säuren oder Ammoniak angegriffen wird. Traube erhielt nach diesem Verfahren nur unlösliches schwefelsaures Chromoxyd; dagegen gelang ihm die Darstellung des wasserfreien Chromalauns dadurch, dass er zur syrupsdicken Auflösung des wasserhaltigen nur sehr wenig Schwefelsäure setzte.

Der Uebergang des violetten Chromalauns in die sogenannte grüne unkrystallisirbare Modification beruht nach Schrötter, sowie nach Löwel[1]) auf einem Verluste von chemisch gebundenem Wasser. Die

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. VLIV, p. 313; Pharm. Centralbl. 1855, S. 458; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1855, S. 377.

violetten Krystalle verlieren, nach Löwel, bei mehrtägigem Verbleiben in trockener Luft bei einer Temperatur von 25° bis 30° C. 12 Aeq. Wasser und werden dabei lilafarbig; bei 100° C. entweicht eine weitere Menge Wasser, wobei die Farbe der Krystalle in Grün übergeht. Steigert man, nach Löwel, die Temperatur allmälig bis 350° C., so erhält man wasserfreies Salz, ohne dass dabei eine Schmelzung eintritt. Die vollständig entwässerten Krystalle sind grün und lösen sich ohne Rückstand in siedendem Wasser. Erhitzt man letztere etwas über 350° C., so nehmen sie, ohne erheblichen Gewichtsverlust zu erleiden, eine grünlich gelbe Farbe an, und sind alsdann vollkommen unlöslich in siedendem Wasser (Löwel). — Wird die violette Modification durch Erhitzen oder Kochen der Lösung oder durch Schmelzen der Krystalle in einer verschlossenen Glasröhre bei 100° C. in die grüne Modification übergeführt, so verliert sie ausser den 12 Aeq. Krystallisationswasser wenigstens noch weitere 6 Aeq. Constitutionswasser; die grüne Flüssigkeit trocknet bei 25° bis 30° C. an trockener Luft zu einer dunkelgrünen Masse ein, welche höchstens noch 6 Aeq. Wasser enthält. Das durch diesen Verlust an Constitutionswasser in die grüne Modification übergeführte Salz nimmt in wässeriger Lösung auch bei niedriger Temperatur die 6 Aeq. Constitutionswasser nur sehr langsam wieder auf. Lässt man sehr concentrirte Lösungen der grünen Modification in zugeschmolzenen Röhren erkalten, so scheiden sie selbst nach Jahren keine Krystalle ab, obgleich eine allmälige Aufnahme von Wasser stattfindet. Sobald jedoch die Röhre geöffnet wird, scheidet sich aus der übersättigten Lösung eine reichliche Menge von krystallisirtem violettem Chromalaun ab (Löwel).

Krüger erhielt ein Doppelsalz aus schwefelsaurem Kali mit zweidrittel-schwefelsaurem Chromoxyd, $Cr_2O_3 . 2 SO_3 + KO . SO_3$, durch Fällen einer concentrirten, heiss bereiteten grünen Lösung des Chromalauns; diese Verbindung stellt eine grüne, zähe Masse dar. Die wässerige Lösung derselben verwandelt sich nur nach sehr langer Zeit fast völlig in violette Krystalle (Otto). Leykauf hat diese grüne Masse als Farbesubstanz zum Färben von Oelfirnissen, Kautschukmasse und ihre Auflösung als grüne Dinte empfohlen.

Schwefelsaures Chromoxyd-Natron, Natron-Chromalaun, $Cr_2O_3 . 3SO_3 + NaO . SO_3 + 24HO$. Von Schrötter dargestellt durch Versetzen einer Lösung von 1 Aeq. saurem chromsaurem Natron mit 4 Aeq. Schwefelsäure und vorsichtigem Zusatz von Alkohol. Diese Verbindung ist bei weitem löslicher als der Kali- und Ammoniak-Chromalaun und kann deshalb in ausgebildeten Krystallen nicht erhalten werden. Unter dem Exsiccator scheidet sie sich als violette, warzenförmige Masse aus; bei 100° C. verliert dieselbe 16 Aeq. Wasser und es bleibt die grüne Modification mit noch 8 Aeq. Wasser zurück.

Schwefelsaures Chromoxyd-Thonerde-Ammoniumoxyd, $[Cr_2O_3 . 3SO_3 + Al_2O_3 . 3SO_3 + 2(NH_4O . SO_3) + 48HO]$, und schwefelsaures Chromoxyd-Thonerde-Kali, $[Cr_2O_3 . 3SO_3 + Al_2O_3 . 3SO_3 + 2(KO . SO_3) + 48HO]$. Diese gepaarten Alaune entstehen, wenn man die wässerigen Lösungen gleicher Atome der constituirenden Alaune mischt und die Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung überlässt. Sie krystallisiren in grossen dunkel amethystfarbenen Octaëdern. Die Lösungen beider gepaarten Chromoxyd-Thon-

erdealaune dürfen nicht gekocht werden, da sie sonst zerfallen und dann beim Erkalten ein Thonerdealaun auskrystallisirt (Vohl).

Schwefelsaures Chromoxydul-Kali, $CrO.SO_3 + KO.SO_3 + 6HO$; von Péligot dargestellt. Man erhält dasselbe, wenn man in einer kalt gesättigten Lösung von Chromchlorür schwefelsaures Kali auflöst, und darauf so lange Alkohol zufügt, bis eben ein Niederschlag anfängt sich zu zeigen. Lässt man die Lösung alsdann wochenlang in einem verschlossenen Gefässe stehen, so krystallisirt die Doppelverbindung in schönen, blauen rhombischen Prismen aus, welche sich an der Luft grün färben.

Schwefelsaures Didymoxyd. Zur Darstellung desselben digerirt man den Cerit mit concentrirter Schwefelsäure, dampft zur Trockne ein und erhitzt den Rückstand bis zum Glühen, wobei das Gemenge von schwefelsaurem Ceroxyd, Lanthanoxyd und Didymoxyd keine Zersetzung erleidet. Erhitzt man hierauf die kalt bereitete concentrirte wässerige Lösung zum Sieden, so scheiden sich jene drei Salze in kleinen und reinen Krystallen ab. Um dieselben von einander zu trennen, fällt man, nach Mosander, ihre wässerige Auflösung durch Kalihydrat, suspendirt den erhaltenen Niederschlag der drei Oxydhydrate in Wasser und leitet einen Chlorstrom durch die Flüssigkeit, wobei sich Lanthanoxyd und Didymoxyd in Chlorüre und unterchlorigsaure Salze verwandeln und auflösen, während das Ceroxyd ungelöst zurückbleibt. Nach dem Abfiltriren schlägt man aus dem Filtrate mittelst Kalihydrat Didym- und Lanthanoxydhydrat nieder, löst nach dem Auswaschen in Schwefelsäure, verdampft und erhitzt den Rückstand, um vollkommen neutrale wasserfreie schwefelsaure Salze zu erhalten. Dieses Gemenge beider Salze wird fein zerrieben, nach und nach in das Sechsfache seines Gewichtes durch Schnee oder Eis abgekühltes Wasser eingetragen, damit es sich ohne Erhitzung auflöst. Erwärmt man nunmehr die Auflösung bis auf 40° C., so scheidet sich daraus schwefelsaures Lanthanoxyd mit Amethystfarbe ab. Wiederholt man dieses Auflösen in kaltem Wasser und Erwärmen 10- bis 15mal, so erhält man das Lanthanoxydsalz farblos und rein. Die von demselben abgegossene amethystfarbige Lösung wird mit ihrem gleichen Gewichte Wasser verdünnt, mit etwas Schwefelsäure angesäuert und an einem warmen Orte der Verdampfung überlassen. Hierbei fallen mehrere Arten von Krystallen zu Boden. Wenn die Flüssigkeit bis auf etwa ein Sechstel ihres Volumens eingedampft ist, giesst man dieselbe ab, schüttelt die gesammelten Krystalle in kochendes Wasser, welches plötzlich abgegossen wird, wenn eine Anzahl von kleinen prismatischen Krystallen vorhanden ist. Die zurückbleibenden grossen, rothen Krystalle werden wieder in Wasser aufgelöst, worauf man die Lösung nach Zusatz von etwas Schwefelsäure abdampft und auf diese Weise das schwefelsaure Didymoxyd in grossen rothen, vielflächigen Krystallen erhält. Die langen, schmalen Prismen werden dagegen beseitigt (Mosander)[1]). Das Salz krystallisirt in violetten oder in amethystrothen schiefen rhombischen Prismen; Marignac gab dafür früher die Formel $DiO.SO_3 + 3HO$; in seiner neuesten Untersuchung aber fand er das Salz nach der ungewöhnlichen Formel $3(DiO.SO_3) + HO$ zusammengesetzt. Aus einer Lösung dieses Salzes scheidet sich beim Erhitzen und namentlich beim

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXX, S. 267.

Kochen ein krystallinischer Niederschlag ab, welchen er nach der Formel $DiO.SO_3 + 2HO$ zusammengesetzt fand. Die Krystalle lösen sich zwar langsam, aber doch in grosser Menge in Wasser; Marignac fand, dass die Löslichkeit des schwefelsauren Didymoxyds verschieden ist, je nachdem man ein wasserfreies oder wasserhaltiges Salz anwendet. Bei gewöhnlicher Temperatur erfordert 1 Thl. des wasserfreien Salzes 5 Thle. Wasser zur Lösung; die in der Kälte gesättigte Lösung setzt bei 53° C. das Salz in Krystallen ab, deren Menge mit steigender Temperatur zunimmt, so dass die siedende Lösung nur noch $\frac{1}{50}$ Salz enthält. Das schwefelsaure Didymoxyd verträgt dunkle Rothglühhitze ohne zersetzt zu werden, beim Hellrothglühen verliert es $\frac{2}{3}$ seiner Schwefelsäure, und es bleibt ein basisches, in kaltem Wasser unlösliches Salz, $3DiO.SO_3$, zurück.

Schwefelsaures Didymoxyd-Ammoniumoxyd, $3(DiO.SO_3) + NH_4O.SO_3 + 8HO$, scheidet sich, nach Marignac, aus der Mischung der Lösungen der beiden constituirenden Salze je nach der Concentration der Flüssigkeiten nach kürzerer oder längerer Zeit als blassrother krystallinischer Niederschlag ab. Derselbe ist in der 18fachen Menge Wasser löslich, löst sich aber in schwefelsaurem Ammoniak viel schwieriger auf. Bei 100° C. verliert die Verbindung 6 Aeq. Wasser.

Schwefelsaures Didymoxyd-Kali fällt sogleich nieder, wenn man eine Lösung von schwefelsaurem Didymoxyd mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Kali im Ueberschusse versetzt. Der anfangs weisse pulverige Niederschlag nimmt allmälig körnige und krystallinische Structur und deutlich rosenrothe Farbe an. Er löst sich in seinem 63fachen Gewichte Wasser und ist unlöslich in schwefelsaurem Kali. Der mit Wasser ausgekochte und ausgeglühte Niederschlag ist $3(DiO.SO_3) + KO.SO_3$; das nicht geglühte, mit Wasser lange ausgekochte Doppelsalz scheint $3(DiO.SO_3) + KO.SO_3 + 2HO$ zu sein (Marignac).

Schwefelsaures Didymoxyd-Natron scheidet sich aus der Mischung der Lösungen von schwefelsaurem Didymoxyd und schwefelsaurem Natron fast augenblicklich als röthlich weisser pulveriger Niederschlag aus, welcher zur Lösung etwa das 200fache Gewicht Wasser, und noch mehr bei Gegenwart von schwefelsaurem Natron bedarf. Das geglühte Doppelsalz ist: $3(DiO.SO_3) + NaO.SO_3$. Der Wassergehalt schwankt zwischen 5 und 10 Proc. (Marignac).

Schwefelsaures Eisenoxyd. Neutrales Salz. Wasserhaltendes Salz: $Fe_2O_3.3SO_3 + 9HO$, findet sich, nach Meyen, als ein unlösliches farbloses Mineral, Coquimbit, in Chili, dort ein sehr mächtiges Lager bildend. Es tritt theils in wohlausgebildeten, regelmässig sechsseitigen Prismen mit sechsseitiger Pyramide und gerade angesetzter Endfläche, theils als feinkörnige Masse auf. Künstlich erhält man das Salz, wenn man zu einer wässerigen Lösung von 10 Thln. Eisenvitriol 4 Thle. concentrirte englische Schwefelsäure setzt, und zur Oxydation des Oxyduls in Oxyd in die siedende Lösung nach und nach so lange Salpetersäure in kleinen Portionen zugiebt, als noch eine Gasentwickelung stattfindet. Beim Verdampfen erhält man alsdann eine syrupartige Flüssigkeit, welche eine Auflösung von neutralem schwefelsaurem Eisenoxyd ist. Das Salz krystallisirt nicht aus, sondern trocknet zu einer gelblich weissen Masse ein. Für technische Zwecke stellt man dasselbe

auch dar durch Auflösen von Eisenoxyd (Colcothar) in concentrirter Schwefelsäure, oder auch durch Behandlung des an der Luft gerösteten Eisenvitriols mit Schwefelsäure. Nach Levol bildet sich dieses Salz und nicht, wie man früher annahm, schwefelsaures Eisenoxydul, ebenfalls beim Erhitzen von metallischem Eisen mit concentrirter Schwefelsäure.

Bussy und Lecanu haben nachgewiesen, dass der in den Schwefelsäure-Fabriken beim Eindampfen der Schwefelsäure erhaltene weisse Bodensatz fast nur aus neutralem schwefelsaurem Eisenoxyd besteht.

Wasserfreies Salz, $Fe_2O_3 . 3SO_3$, bildet sich, nach P. Hart, durch Eintragen von schwefelsaurem Eisenoxydul in siedende concentrirte Schwefelsäure, und scheidet sich beim Erkalten in sehr kleinen krystallinischen Schuppen aus. Eschwege fand ein solches Salz einige Zeit hindurch in der im Platinkessel concentrirten Schwefelsäure einer Schwefelsäurefabrik in kleinen glänzenden, nach dem Abwaschen mit etwas Wasser blass pfirsichblüthrothen Flitterchen, die nach Ulrich[1]) unter dem Mikroskop als rhombische Octaëder mit Ecken, die durch Würfelflächen abgestumpft waren, erschienen.

Das Salz wird nach Hart mit rother Farbe von Wasser aufgelöst und hinterlässt beim Abdampfen eine hellgelbe zerfliessende Salzmasse, welche neben Wasser in der Regel noch einen Ueberschuss an Säure enthält. Erhitzt man dieselbe gelinde bis zum Verjagen beider, so bleibt das neutrale Salz als eine weisse Masse zurück; dieses löst sich nur äusserst langsam in Wasser auf. Die Lösung ist rothgelb und giebt beim Verdampfen einen Syrup von derselben Farbe, welcher sich in Alkohol auflöst. Ulrich fand das wasserfreie Salz in Wasser und selbst in Salzsäure fast unlöslich; durch Ammoniak wird es rasch zersetzt; an der Luft zieht es bald Wasser an.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd, besonders wenn sie etwas freie Säure enthält, löst in Folge der Reduction des Oxydsalzes zu Oxydulsalz die meisten Metalle beim Digeriren oder Sieden auf, vom Silber an bis zu denjenigen, welche ein grösseres Vereinigungsbestreben zum Sauerstoff haben.

Barreswill hat die Beobachtung gemacht, dass die Gegenwart einer geringen Menge von Eisenvitriol die Löslichkeit des neutralen Oxydsalzes in Wasser sehr beschleunigt; er schreibt diese Erscheinung der Bildung eines löslichen Doppelsalzes von schwefelsaurem Eisenoxyd und Eisenvitriol zu, welches aber sofort in schwefelsaures Eisenoxyd einer andern Modification, unfähig ein Doppelsalz zu bilden, und in Eisenvitriol zerfalle, so dass dieser letztere nun wieder auf einen weiteren Antheil des Oxydsalzes einwirken kann. In concentrirter Schwefelsäure ist das wasserfreie schwefelsaure Eisenoxyd völlig unlöslich und wird aus Auflösungen durch diese Säure gefällt. Das wasserfreie Salz wird mit Vortheil zur Bereitung von wasserfreier Schwefelsäure durch trockene Destillation benutzt (Berzelius).

Zweidrittelsaures Salz, $Fe_2O_3 . 2SO_3$, erhält man, nach Maus, wenn man eine concentrirte Lösung des neutralen Salzes längere Zeit mit Eisenoxydhydrat digerirt. Hierbei erhält man das Salz als dunkelrothe Auflösung von zusammenziehendem Geschmack, welche sich beim Kochen oder Verdünnen mit Wasser zersetzt in lösliches neutrales und ein unlösliches basisches Salz. Es entsteht ferner durch

---

[1]) Chem. Centralbl. 1859. S. 857.

Einwirkung der Luft auf Eisenvitriol und bildet die gelbe Kruste, nach Wittstein = $Fe_2O_3 . 2SO_3 + HO$, womit sich derselbe nach und nach überzieht; dieses Salz wird durch Wasser in neutrales und halbsaures Salz, $2Fe_2O_3 . 3SO_3 + 8HO$, zerlegt (Wittstein). Nach H. Rose soll ein Salz von gleicher Zusammensetzung mit dem Coquimbit in gelblich grünen, seideglänzenden, faserigen Massen vorkommen. — Ausserdem fand H. Rose, mit dem vorhergehenden zusammen vorkommend, ein anderes basisches Salz, $2Fe_2O_3 . 5SO_3 + 18HO$, als krustenartigen Ueberzug des Coquimbits, worauf kleine, dünne, durchscheinende sechsseitige Tafeln von gelber Farbe und lebhaftem Perlmutterglanz aufsitzen (H. Rose).

Drittelsaures Salz, $Fe_2O_3 . SO_3$, von Soubeiran dargestellt. Es entsteht, wenn man das basische Doppelsalz von schwefelsaurem Kali und zweidrittel schwefelsaurem Eisenoxyd in Wasser löst und die Lösung erhitzt. Es fällt dann rothgelbes Pulver nieder, welches ungefähr 3 Aeq. Wasser enthält.

Sechstelsaures Salz, $2Fe_2O_3 . SO_3$, ist, nach Berzelius, der gelbe Niederschlag, welcher sich bei längerem Stehen aus Eisenvitriollösungen niederschlägt. Höchst wahrscheinlich hängt jedoch die Zusammensetzung dieses Niederschlages ganz und gar von der Concentration der Lösung ab, so dass hierbei mehrere verschiedene basische Salze entstehen können.

Neuntelsaures Salz: $2(3Fe_2O_3 . SO_3) + 9HO$, scheidet sich, nach Scheerer, als braungelber Bodensatz aus beim Eindampfen der oxydhaltigen Eisenvitriollauge oder auch wenn man eine neutrale Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd mit viel Wasser verdünnt und kocht. Je verdünnter man die Lösung bereitet hat, bei einer um so niedrigeren Temperatur findet die Ausscheidung statt, und eine desto grössere Menge wird von dem Salze erhalten. Dasselbe basische Salz entsteht auch, wenn man eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul mit einer Lösung von chlorsaurem Kali vermischt (Berzelius). Es besitzt ganz die rothe Farbe des Eisenoxyds und wird beim Trocknen ochergelb; in der Kälte schlägt es sich wasserhaltig und roth nieder, aus einer siedenden Lösung wird es wasserfrei und gelb niedergeschlagen und löst sich alsdann nur schwierig in Säuren.

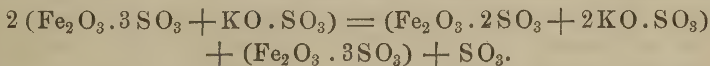
Ein zwölftelsaures Salz, $4Fe_2O_3 . SO_3$, wird, nach Anthon, erhalten bei der Bereitung des essigsauren Eisenoxyds durch Zersetzung von essigsaurem Baryt mit löslichem basisch-schwefelsaurem Eisenoxyd. Bei dem Ausfällen der letzten Antheile des schwefelsauren Baryts fällt es mit diesem zugleich als voluminöses braunes Pulver nieder, und lässt sich durch Schlämmen von demselben trennen. — Ein anderes, von Scheerer angegebenes basisches Salz von der Zusammensetzung $2(7Fe_2O_3 . SO_3) + 21HO$ findet sich im Alaunschiefer von Modum in Norwegen als dunkelbraune amorphe Masse.

Schwefelsaures Eisenoxyd-Ammoniumoxyd, Ammoniak-Eisenalaun: $Fe_2O_3 . 3SO_3 + NH_4O . SO_3 + 24HO$. Entsteht, wenn man die Lösungen beider Salze vermischt und mit etwas freier Schwefelsäure versetzt der freiwilligen Verdunstung überlässt. Es krystallisirt weit leichter, als das entsprechende Kalisalz, in farblosen regelmässigen Octaëdern und ist viel beständiger als dieses. Im Grossen stellt man dieses Doppelsalz für Färbereien dar, wobei das-

selbe stets dann gebraucht wird, wenn ein vollkommen neutrales Eisenoxydsalz in Anwendung kommen soll.

Basisches Doppelsalz, $Fe_2O_3.2SO_3 + 2(NH_4O.SO_3) + 6HO$, wird, nach Maus, wie das entsprechende Kalidoppelsalz dargestellt und ist diesem in Krystallform und den übrigen Eigenschaften sehr ähnlich. Marignac fand dafür die Zusammensetzung $3Fe_2O_3 . 5NH_4O.12SO_3.18HO$. — Berzelius erwähnt noch eines anderen basischen Salzes von nicht ermittelter Zusammensetzung, welches er erhielt beim Auflösen von Eisen in einem Gemenge von verdünnter Schwefelsäure mit etwas Salpetersäure; lässt man die Lösung an der Luft stehen, so scheidet sich das Doppelsalz als ocherartiger Niederschlag aus, welcher in concentrirter Chlorwasserstoffsäure äusserst schwer löslich ist und von kaustischen Alkalien nicht zersetzt wird. Bei der Destillation entweichen Wasserdämpfe, Ammoniak und schweflige Säure. Das Ammoniak ist hier jedenfalls durch gleichzeitige Zersetzung des Wassers und der Salpetersäure entstanden.

Schwefelsaures Eisenoxyd-Kali, Eisenalaun, $Fe_2O_3.3SO_3 + KO.SO_3 + 24HO$[1]). Man erhält diese Verbindung, wenn man die Lösungen beider Salze mischt, etwas freie Schwefelsäure zusetzt und das Ganze der freiwilligen Verdunstung bei niedriger Temperatur überlässt. Zur Darstellung desselben löst man 28 Thle. Eisenvitriol in Wasser, setzt dazu 5 Thle. Schwefelsäure, oxydirt die Lösung mit Salpetersäure, setzt darauf 8,75 Thle. schwefelsaures Kali hinzu und überlässt das Ganze der Verdunstung bei niederer Temperatur. Heintz empfiehlt besonders folgende Methode: Man reibt 10 Thle. krystallisirten Eisenvitriol mit 4 Thln. Salpeter zusammen, giebt dann allmälig 5 Thle. concentrirte Schwefelsäure hinzu und erhitzt gelinde, bis keine salpetrigen Dämpfe mehr entweichen. Hierauf wird der Rückstand in 3 bis 4 Thln. Wasser von 80^0 C. gelöst und die filtrirte Lösung zur Krystallisation hingestellt, bei einer Temperatur, welche sehr langsam bis zu 0^0 erniedrigt wird, um das Doppelsalz in grossen Octaëdern zu erhalten. Am grössten werden die Krystalle, wenn man die abgegossene Mutterlauge etwas concentrirt und dann wieder darauf giesst. Der Eisenalaun ist in Form und Geschmack von dem eigentlichen Alaun nicht zu unterscheiden; er zeigt oft einen Stich ins Violette, der, nach Heintz, von einer Spur Eisensäure herrührt. Er zeigt indessen nur sehr geringe Beständigkeit, indem er sich über 0^0 bald an der Luft mit einem gelben Pulver beschlägt. Bei einer Temperatur zwischen 80^0 und 100^0 C. zerfällt er in ein basisches Doppelsalz, neutrales schwefelsaures Eisenoxyd und freie Schwefelsäure:



$$2(Fe_2O_3.3SO_3 + KO.SO_3) = (Fe_2O_3.2SO_3 + 2KO.SO_3) + (Fe_2O_3.3SO_3) + SO_3.$$

Auch die wässerige Lösung des Alauns erleidet beim Erhitzen bis 80^0 C. dieselbe Zersetzung und setzt erst nach längerer Zeit, besonders auf Zusatz von freier Schwefelsäure, bei allmäliger Verdunstung wieder Krystalle des neutralen Doppelsalzes ab. Verdampft man eine Lösung des Eisenalauns mit viel freier Schwefelsäure im Wasserbade,

[1]) Literatur: Heintz, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIV, S. 271. — Rose: Poggend. Annal. Bd. XCIV, S. 459; Pharm. Centralbl. 1855, S. 224. — Scheerer, Poggend. Annal. Bd. LXXXVII, S. 73.

so erleidet derselbe keine Zersetzung, sondern es sondert sich eine Krystallrinde von Eisenalaun mit 3 Aeq. Wasser ab, bei weiterer Concentration aber ein weisses Pulver, welches Eisenalaun mit 1 Aeq. Wasser ist (Heintz).

Basische Doppelsalze. Giebt man zu einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd oder Eisenalaun nach und nach Kalilauge, so lange, bis der dadurch verursachte Niederschlag sich nicht mehr auflöst, so scheiden sich beim freiwilligen Verdunsten der Lösung sechsseitige olivengrüne bis gelbbraune Tafeln eines basischen Doppelsalzes ab von der Zusammensetzung $Fe_2O_3 . 2SO_3 + 2KO . SO_3 + 6HO$ (Maus). Nach Scheerer und Richter scheidet sich dasselbe Doppelsalz auch beim freiwilligen Verdunsten einer Lösung von Eisenalaun in hexagonalen Prismen ab; sie fanden dafür die empirische Zusammensetzung $3Fe_2O_3, 5KO, 12SO_3, 21HO$; nach Marignac enthält die Verbindung nur 18 Aeq. Wasser. Bei gelindem Erwärmen verwittern die Krystalle, ohne jedoch Form und Glanz zu verlieren. Nach Anthon und Bolley wird diese Verbindung auch bisweilen bei der Bereitung des Eisenalauns erhalten, wenn man denselben aus solchem schwefelsaurem Eisenoxyd darzustellen versucht, welches durch Erhitzen des Oxyds mit concentrirter Schwefelsäure erhalten wurde. Richter hat beobachtet, dass sich dasselbe Doppelsalz auch als grünliches Pulver ausscheidet, wenn man den Eisenalaun mit einer geringen Menge heissen Wassers behandelt. — Ein anderes basisches Doppelsalz von schwefelsaurem Kali und basisch schwefelsaurem Eisenoxyd, $3(Fe_2O_3 . 2SO_3) + 2(KO . SO_3) + 22HO$, entsteht, nach Soubeiran, wenn man zu einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd so lange kohlensaures Kali tropft, bis der entstehende Niederschlag eben permanent zu werden beginnt, und dann die klare Lösung mit Alkohol versetzt. Das Doppelsalz scheidet sich dann als hellrothgelber Niederschlag aus, welcher im feuchten Zustande von Wasser mit dunkelrother Farbe gelöst wird. Lässt man diese Lösung längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen oder, noch schneller, wenn man sie erhitzt, so scheidet sich drittelschwefelsaures Eisenoxyd, $Fe_2O_3 . SO_3$, aus. Ein anderes basisches Doppelsalz, $4(Fe_2O_3 . SO_3) + KO . SO_3 + 9HO$, findet sich, nach Rammelsberg, als ochergelbe, in Wasser unlösliche Masse im Lignit von Kaloforuk in Böhmen.

Schwefelsaures Eisenoxyd-Kupferoxyd, $Fe_2O_3 . 3SO_3 + CuO . SO_3 + 24HO$, entsteht, nach Bastick, durch Vermischen gleicher Aequivalente der schwefelsauren Salze bei Gegenwart von überschüssiger Schwefelsäure und scheidet sich in mikroskopischen, warzigen Krystallisationen von bläulich grüner Farbe ab, wenn man die bis zur Bildung eines Krystallhäutchens abgedampfte Lösung erkalten lässt. — Das ebenso erhaltene Magnesiadoppelsalz bildet eine warzige Masse, und das entsprechende Zinkoxyddoppelsalz krystallisirt in farblosen Prismen (Bastick).

Schwefelsaures Eisenoxyd-Natron, basisches, $4(Fe_2O_3 . SO_3) + NaO . SO_3 + 9HO$, findet sich in dem Alaunschiefer bei Modum, als hellgelbe, tropfsteinartige Masse (Scheerer).

Schwefelsaure Eisenoxyd-Thonerde findet sich natürlich in gelblichweissen krystallinischen Massen in den Quecksilbergruben in Idria, es enthält 37,0 Schwefelsäure, 8,4 Eisenoxyd, 11,5 Thon-

erde, 43,0 Wasser (und 1,0 unlöslichen Rückstand), was der Formel $\left.\begin{matrix} Al_2O_3 \\ Fe_2O_3 \end{matrix}\right\} 3SO_3 + 15HO$ entspricht, wenn man die beiden Basen als isomorph sich ersetzend annimmt (Fehling).

Schwefelsaures Eisenoxydul, $FeO.SO_3$, syn. des wasserhaltenden Salzes, Eisenvitriol, grüner Vitriol, Kupferwasser: $FeO.SO_3 + HO + 6$ aq. Im reinen Zustande scheint dieses Salz den Alten nicht bekannt gewesen zu sein; doch war das *Atramentum sutorium* der Römer wahrscheinlich grösstentheils Eisenvitriol, allein man unterschied dasselbe nicht vom Kupfervitriol. Nach Plinius hatte das *Atramentum sutorium* eine bläuliche Farbe; man stellte dasselbe durch Verdampfen natürlich vorkommender Wasser dar; das künstlich dargestellte von blasserer Farbe galt für weniger wirksam. Man benutzte dasselbe in der Heilkunde, sowie zum Schwärzen des Leders. Albertus Magnus erwähnte zuerst im dreizehnten Jahrhundert mit Bestimmtheit des grünen Vitriols, und Basilius Valentinus lehrte im funfzehnten Jahrhundert seine Bereitung aus Schwefelkies sowie aus metallischem Eisen und Schwefelsäure. Quantitativ wurde der Eisenvitriol zuerst von Mitscherlich und Graham untersucht. —

Zur Darstellung eines reinen oxydfreien Eisenvitriols im Kleinen, welcher zugleich möglichst wenig Neigung zeigt, sich zu oxydiren, verfährt man, nach v. Bonsdorf, auf folgende Weise: Man trägt in die in einem Kolben befindliche Mischung von 1 Thl. Schwefelsäure mit 4 bis 5 Thln. Wasser so lange eiserne Nägel oder Eisenfeilspäne ein, bis selbst bei höherer zuletzt bis zum Sieden gesteigerter Temperatur nichts mehr davon aufgelöst wird, und giebt dann noch einen Ueberschuss derselben hinzu. Man kann auch die Feilspäne mit Wasser übergiessen und die Schwefelsäure in kleinen Quantitäten nach und nach hinzusetzen, so aber, dass jedenfalls noch ein Ueberschuss von Eisen vorhanden bleibt, und dann zum Sieden erhitzen. Die hierbei erhaltene möglichst neutrale Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul wird siedend heiss in ein vorher mit etwas concentrirter Schwefelsäure ausgespültes Gefäss filtrirt und an einem kühlen Orte der Krystallisation überlassen. Man trennt die Krystalle hierauf durch Decantiren von der Mutterlauge, spült dieselben mit Wasser, dann mit Weingeist ab, trocknet sie alsdann auf Fliesspapier möglichst rasch in gelinder Wärme bei etwa 30° C. sehr sorgfältig, und bewahrt sie in einem wohl verschlossenen Gefässe auf. — Wenn man die so erhaltenen Krystalle zerreibt und das Pulver zwischen Fliesspapier stark auspresst, so ist das Präparat nachher nur sehr wenig zur Oxydation geneigt (Graham). —

Ein Product von noch grösserer Beständigkeit wird erhalten, wenn man die, wie oben angegeben bereitete Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul noch warm, ehe die Krystallbildung beginnt, mit Alkohol vermischt, so lange dadurch noch eine Fällung entsteht, und tüchtig umrührt. — Das Salz scheidet sich alsdann in Gestalt eines krystallinischen Pulvers ab, welches man auf einem Filter sammelt, mit Weingeist abwäscht, und so lange auf Fliesspapier ausgebreitet an trockner Luft liegen lässt, bis der Geruch nach Weingeist verschwunden ist. Der so erhaltene Eisenvitriol ist weiss mit einem bläulichen Schimmer, und zeigt nur geringe Neigung, sich höher zu oxydiren, und ist daher zu manchen technischen Zwecken, wie zur Prüfung des Chlorkalks und Braunsteins, sehr geeignet.

Ueber die Bereitungsweise des gewöhnlichen schwefelsauren Eisenoxyduls s. d. Art. Eisenvitriol.

Das schwefelsaure Eisenoxydul krystallisirt in schiefen rhombischen Prismen, welche, wenn sie ganz frei von Oxyd sind, eine bläulich-grüne Farbe zeigen und in trockener Luft zu einem weissen Pulver von wasserfreiem Salze zerfallen. Die rein grüne Farbe der Krystalle ist stets die Folge eines Gehalts an schwefelsaurem Eisenoxyd; in diesem Falle ziehen sie leicht Feuchtigkeit aus der Luft an, absorbiren Sauerstoff und beschlagen sich mit einem gelben Pulver von basisch-schwefelsaurem Eisenoxyd. Hat man den Eisenvitriol aus seiner Auflösung durch Alkohol gefällt, so stellt er ein bläulich-weisses Pulver dar und absorbirt nur in sehr feuchter Luft Sauerstoff. Das Salz verliert bei 115⁰ C. 6 Aeq. Wasser, das letzte Aequivalent entweicht aber noch nicht bei 280⁰ C.; bei vorsichtigem Erhitzen gelingt es jedoch, dasselbe ohne Säureverlust vollkommen wasserfrei als weisses Pulver zu erhalten. In der Glühhitze erleidet der Eisenvitriol Zersetzung, unter Entweichen von schwefliger Säure und Bildung von basisch-schwefelsaurem Eisenoxyd, welches letztere reines Eisenoxyd, bekannt unter dem Namen *Colcothar vitrioli* oder *Caput mortuum*, zurücklässt. Nach Brandes und Firnhaber bedarf 1 Thl. Eisenvitriol zur Lösung bei folgenden Temperaturen die darunter stehende Menge Wasser:

bei	10^0 —	14^0 —	25^0 —	$32^0,5$ —	46^0 —	60^0 —	84^0 —	90^0 —	100^0
	1,64 —	1,43 —	0,87 —	0,66 —	0,44 —	0,38 —	0,37 —	0,27 —	0,36.

Die wässerige Lösung des Salzes hat einen schwachen Stich ins Blaugrüne, verdünnter ist sie farblos. Längere Zeit der oxydirenden Einwirkung der Luft ausgesetzt, lässt sie einen gelben Bodensatz von unlöslichem basisch-schwefelsaurem Eisenoxyd fallen, welcher in der Porcellanmalerei Anwendung findet; sobald sich indessen eine bestimmte Menge desselben gebildet hat, bleibt die Lösung fast unverändert. Kocht man eine oxydhaltige Lösung mit metallischem Eisen, so ververwandelt sich dieselbe in reine Oxydullösung.

Die Lösung des Eisenvitriols hat die Eigenschaft Stickoxydgas in beträchtlicher Menge zu absorbiren und sich dadurch fast schwarz zu färben. Die hierdurch erhaltene, von H. Davy entdeckte Verbindung von schwefelsaurem Eisenoxydul mit Stickoxyd: $2(FeO . SO_3) + NO_2$, entsteht beim Einleiten von reinem Stickoxydgas in eine concentrirte Lösung von Eisenvitriol. Setzt man zu der braunen Lösung absoluten luftfreien Alkohol, bis ein bleibender Niederschlag anfängt zu entstehen, und lässt dieselbe in einer mit einer Kältemischung umgebenen, damit angefüllten und wohlverschlossenen Flasche stehen, so schiessen daraus kleine, braune Krystalle an, welche mit luftfreiem Alkohol abgewaschen werden können. An der Luft zerfliessen dieselben unter Aufnahme von Sauerstoff und Wasser zu einem braunen Syrup von schwefelsaurem und salpetersaurem Eisenoxyd. Nach Péligot entweicht beim Erhitzen der braunen Lösung das Stickoxydgas wieder unverändert.

Lässt man eine bei ihrem Siedepunkte gesättigte Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul bei einer Temperatur von 80⁰ C. stehen, so krystallisirt ein Salz in geraden rhombischen Säulen mit 4 Aeq. Krystallwasser aus (Mitscherlich). Dasselbe Salz entsteht auch beim Kochen von Eisenvitriolkrystallen in Alkohol (Mitscherlich). Ein Salz mit 3 Aeq. Krystallwasser resultirt, nach Kühn, wenn man eine überschüssige Schwefelsäure enthaltende Lösung von Eisenvitriol in höherer

Temperatur verdampfen lässt; dasselbe setzt sich als krystallinische Rinde ab. Endlich erhält man auch eine Verbindung mit 2 Aeq. Wasser, welche ganz die Krystallgestalt und geringe Löslichkeit des Gypses besitzt, durch Auflösen von Eisenvitriol in Schwefelsäure (Mitscherlich). Lässt man, nach Marignac, eine mit überschüssiger Schwefelsäure versetzte Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul im luftleeren Raume allmälig verdunsten, so erhält man nach der zuerst sich abscheidenden Krystallisation von $FeO.SO_3 + 7HO$ Krystalle von $FeO.SO_3 + 5HO$, welche dem triklinometrischen Systeme angehören und grünlich blau gefärbt sind, und hierauf Krystalle des Salzes mit $4HO$.

Der Eisenvitriol findet mannigfache Anwendungen; s. Art. Eisenvitriol. Zur Chlorimetrie sowie zur Prüfung des Braunsteins muss derselbe chemisch rein und namentlich vollkommen oxydfrei sein. Zur Befreiung von gebildetem Eisenoxyd leitet man durch die Lösung einen Strom von schwefliger Säure oder von Schwefelwasserstoff oder erwärmt sie nach Zusatz von etwas Säure mit metallischem Eisen. Nach Wurtz fällt man einen Oxydgehalt durch kohlensauren Baryt aus, oder auch man schüttelt die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung mit gepulvertem Schwefeleisen. — Zur Reinigung des käuflichen Eisenvitriols schlägt Thorell[1]) folgendes Verfahren vor: Man lässt 6 Pfund Eisenvitriol mit 3 Unzen Eisenfeile, 7 Drachmen Schwefelsäure und 16 Pfund Wasser unter beständigem Umrühren sieden. Nach einer halben Stunde ist alsdann sämmtliches Kupfer ausgeschieden. Zur Abscheidung des Zinks und Mangans setzt man nun noch 5 Scrupel Bitartrat hinzu, worauf sich die genannten Verunreinigungen in Gestalt eines weissen pulverigen Niederschlages zu Boden setzen. Einfacher ist die Darstellung von reinem Eisenvitriol aus Eisen und verdünnter Schwefelsäure.

Der officinelle, zur Darstellung von Eisenpräparaten dienende Vitriol muss frei von fremden Metallen, namentlich von Kupfer und Zink sein; ein geringer Gehalt an schwefelsaurem Eisenoxyd schadet in den meisten Fällen nicht, ist bei manchen technischen Anwendungen sogar vortheilhaft, so bei Darstellung von Dinte u. s. w.

Das schwefelsaure Eisenoxydul bildet mit schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Ammoniumoxyd Doppelsalze, welche 6 Aeq. Krystallwasser enthalten, in welchen also ein Aequivalent Halhydratwasser durch das resp. schwefelsaure Salz ersetzt ist. Ausserdem tritt dasselbe, wie Vohl gezeigt hat, auch als Glied mehrerer Reihen von gepaarten Doppelsalzen der Magnesiagruppe auf, z. B. einfach gepaartes Salz mit 14 Aeq. Wasser: $[FeO.SO_3 + MgO.SO_3 + 14HO]$, gepaartes Doppelsalz mit 12 Aeq. Wasser: $[FeO.SO_3 + MgO.SO_3 + 2(KO.SO_3) + 12HO]$; Tripeldoppelsalz mit 18 Aeq. Wasser: $[FeO.SO_3 + MgO.SO_3 + ZnO.SO_3 + 3(KO.SO_3) + 18HO]$, und doppelt gepaartes Doppelsalz mit 24 Aeq. Wasser: $[FeO.SO_3 + MgO.SO_3 + ZnO.SO_3 + CuO.SO_3 + 4(KO.SO_3) + 24HO]$.

Schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniumoxyd, $FeO.SO_3 + NH_4O.SO_3 + 6HO$, wird erhalten, wenn man die Lösungen beider Salze zusammenmischt und zur Krystallisation ein-

---

[1]) Archiv d. Pharm. Bd. CVI, S. 177.

dampft. Es bildet schwach bläulich gefärbte monoklinometrische Krystalle von sehr complicirter Form.

Schwefelsaures-Eisenoxydul-Kali, $FeO.SO_3 + KO.SO_3 + 6HO$, wird wie das vorige dargestellt, mit Anwendung von schwefelsaurem Kali statt schwefelsaurem Ammoniumoxyd, und gleicht demselben in Farbe und Krystallform. Die Lösung giebt bei 50° C. eingedampft eine Kruste von Krystallen von der Zusammensetzung $FeO.SO_3 + KO.SO_3 + 2HO$ (Marignac).

Schwefelsaure Eisenoxydul-Magnesia, $FeO.SO_3 + MgO.SO_3 + 14HO$, von Vohl dargestellt. Aus einer wässerigen Lösung gleicher Aequivalente der einzelnen Salze erhält man dieses einfach gepaarte Salz bei freiwilliger Verdunstung in schönen, grossen, meergrünen Krystallen.

Schwefelsaures Eisenoxydul-Natron, $FeO.SO_3 + NaO.SO_3 + 4HO$, wurde von Arbott dargestellt durch Auflösen gleicher Aequivalente beider Salze und Abdampfen der Lösung bei 55° C. Es ist luftbeständig und zersetzt sich bei 100° C. noch nicht; löst man dasselbe aber wieder auf und überlässt die Lösung der freiwilligen Verdunstung, so krystallisiren die beiden Salze einzeln heraus.

Schwefelsaures Eisenoxydul-Oxyd, neutrales, $Fe_2O_3 . 3SO_3 + FeO.SO_3$, entsteht nach Berzelius, wenn man eine Eisenvitriollösung so lange der Einwirkung der Luft ausgesetzt lässt, bis sich kein basisch schwefelsaures Eisenoxyd mehr abscheidet; es findet sich dann in der darüber stehenden dunkelrothgelben Flüssigkeit gelöst und wird beim Abdampfen nicht in Krystallen, sondern als braune, syrupartige Masse erhalten. Alkalien fällen aus der Auflösung schwarzes Eisenoxyduloxydhydrat. Dieselbe Verbindung erhielt Poumarède krystallisirt mit 10 Aeq. Wasser durch Behandlung eines Gemenges aus 2 Thln. Eisenvitriol und 2 Thln. neutralem schwefelsaurem Eisenoxyd mit 5 bis 6 Thln. Wasser. Nach $\frac{1}{4}$ Stunde entsteht unter Erwärmung eine klare braune Lösung, aus welcher beim Abdampfen das Salz in langen, dünnen, blassgrünen Prismen auskrystallisirt. Das Eisenoxydul kann in diesem Salze durch irgend eine Base der Magnesiagruppe vertreten werden.

Abich erhielt ein schwefelsaures Eisenoxyduloxyd von folgender Zusammensetzung: $2(Fe_2O_3.SO_3) + 3(FeO.SO_3) + 4HO$, indem er eine nicht zu verdünnte Lösung von 16 Thln. reinem krystallisirtem Eisenvitriol mit einem gleichen Gewichte concentrirter Schwefelsäure zum Sieden erhitzte, darauf 1 Thl. gewöhnliche starke Salpetersäure und eine concentrirte Lösung von 5 bis 6 Thln. Alaun zusetzte. Wenn man diese Lösung im Wasserbade unterhalb 70° C. abdampft, so scheidet sich ein dunkelbraunes, krystallinisches Pulver aus, dessen Lösung in stark mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser beim Verdampfen dunkelgrüne, fast schwarz erscheinende, diamantglänzende Krystalle jenes Salzes giebt, welche sich in trockener Luft unverändert erhalten. Die Krystalle gehören dem thesseralen Systeme an und bilden eine Combination des Octaëders und Würfels. — Nach Barreswill entsteht ein Salz von derselben Zusammensetzung wie das Abich'sche, aber von dunkelblauer Farbe, wenn man die Lösungen von 3 Aeq. schwefelsaurem Eisenoxydul und 2 Aeq. schwefelsaurem Eisenoxyd vermischt, und in diese Flüssigkeit so lange tropfenweise concentrirte Schwefelsäure unter Vermeidung starker Erhitzung zusetzt, bis alles Eisensalz ausgefällt ist.

Es schlägt sich dann mit rein blauer Farbe nieder, fast wie Berlinerblau, und man kann die Flüssigkeit daraus von einem trockenen Ziegelsteine einsaugen lassen. Es löst sich jedoch nicht in reinem Wasser auf, ohne seine blaue Farbe zu verlieren. Das in diesem Salze, nach Barreswill, enhaltene blaue Eisenoxyduloxyd würde nach der Formel $Fe_7 O_9 = 2 Fe_2 O_3 + 3 FeO$ zusammengesetzt sein und somit dem Berlinerblau entsprechen, wenn dieses als $2 Fe_2 Cy_3 + 3 FeCy$ betrachtet wird.

Ein basisches Oxyduloxydsalz nach der Formel $3 (Fe_2 O_3 . 2 SO_3) + 3 FeO . 2 SO_3 + 36 HO$ findet sich, nach Berzelius, in den Kupferbergwerken von Fahlun, in Form von grossen rothen, aus durchscheinenden Kryställchen bestehenden Stalaktiten.

Schwefelsaures Eisenoxydul-Zinkoxd-Ammoniumoxyd. Zusammensetzung: $[FeO . SO_3 + ZnO . SO_3 + 2 (NH_4 O . SO_3) + 12 HO]$ (Vohl). Zur Darstellung vermischt man die wässerigen Lösungen der Bildungssalze und überlässt das Ganze der freiwilligen Verdunstung. Es krystallisirt sehr leicht in grossen, grünlichen, schiefen, rhombischen Säulen und Tafeln, welche beim Liegen an der Luft durch Aufnahme von Sauerstoff gelb werden. Versucht man dieses gepaarte Doppelsalz umzukrystallisiren, so scheidet sich viel basisch schwefelsaures Eisenoxyd ab (Bette).

Schwefelsaures Eisenoxydul-Zinkoxyd-Kali, $[FeO . SO_3 + ZnO . SO_3 + 2 (KO . SO_3) + 12 HO]$. Darstellung und Eigenschaften sind ganz wie bei dem vorigen.

Schwefelsaures Iridiumoxyd, $Ir O_2 . SO_3$, wird erhalten durch Auflösen von Schwefeliridium in Salpetersäure und Verjagen der überschüssigen Säure als dicker gelber Syrup, ohne Zeichen von Krystallisation. Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol; die orangegelbe Lösung wird durch Alkalien nicht gefällt. Beim Trocknen bleibt ein basisches Salz, $2 Ir O_2 . SO_3$.

Schwefelsaures Iridiumoxydul, $Ir O . SO_3$, entsteht durch Auflösen des Oxydulhydrats in Schwefelsäure. Gelinde abgedampft scheidet sich aus der Lösung das Salz als bräunlich grüne, glänzende, amorphe Masse ab, welche sich mit dunkel gelbgrüner Farbe in Wasser auflöst.

Schwefelsaures Kadmiumoxyd, $CdO . SO_3$, wird durch Zersetzung des kohlensauren Salzes mittelst Schwefelsäure erhalten, oder auch durch Lösung von Kadmium oder Kadmiumoxyd in verdünnter Schwefelsäure, am besten unter Zusatz von etwas Salpetersäure. Das Salz schiesst beim Eindampfen und Erkaltenlassen in grossen, farblosen, rechtwinkligen Prismen an, welche 4 Aeq., nach Rammelsberg 3 Aeq., Krystallwasser enthalten; v. Hauer giebt die unwahrscheinliche Formel $3 (CdO . SO_3) + 8 HO$. Die Krystalle verlieren beim Erwärmen das Krystallwasser ohne zu schmelzen, bei stärkerer Hitze entweicht die Hälfte der Säure und es bleibt ein basisches Salz: $2 CdO . SO_3 + HO$, zurück, welches sich in heissem Wasser schwierig löst und aus der Lösung in Schuppen krystallisirt (Stromeyer). H. Rose erhielt aus einer heissen Lösung ein neutrales Salz $CdO . SO_3 + 2^1/_2 HO$, welches in scheinbar regelmässig sechsseitigen Pyramiden mit abgestumpften Endflächen krystallisirte und an der Luft nicht verwitterte. v. Hauer erhielt ein Salz mit 1 Aeq. Wasser in warzenförmigen Krystallen beim Concentriren der sauren Lösung; es scheidet sich in der Siedhitze aus.

Bei 100°C. wird dasselbe wasserfrei. Das neutrale Salz mit 4 Aeq. Krystallwasser verwittert an der Luft und schmeckt zusammenziehend metallisch. In einem Strome von Wasserstoffgas geglüht erhält man nicht, wie bei dem entsprechenden Zinksalze, ein Oxysulfuret, sondern reines Schwefelkadmium nebst etwas regulinischem Kadmium (Schüler). Das v. Hauer'sche Salz, $3(CdO.SO_3) + 8HO$, bildet luftbeständige Krystalle, welche bei 100° C. nahezu 3 Aeq. Wasser verlieren; der übrige Theil des Wassers entweicht bei schwacher Glühhitze; 1 Thl. Wasser löst, nach v. Hauer, 0,59 Thle. wasserfreies Salz bei 23°C.; die gesättigte wässerige Lösung siedet bei 102° C. Eisenach erhielt auch ein schwefelsaures Kadmiumoxyd mit 1 Aeq. Krystallwasser, welches aus einer sauren Lösung auskrystallisirte. — W. Delffs [1]) empfiehlt das schwefelsaure Kadmiumoxyd zur Unterscheidung einiger organischen Säuren, indem dasselbe die Salze der Oxalsäure, Honigsteinsäure, Citronsäure, Cuminsäure und Zimmtsäure schon in der Kälte, diejenigen der Weinsäure, Traubensäure, Fumarsäure, Korksäure nur beim Erwärmen, und die der Aconitsäure, Aepfelsäure, Bernsteinsäure, Benzoësäure, Salicylsäure und Dragonsäure gar nicht fällt.

Schwefelsaures Kadmiumoxyd-Ammoniak, $CdO.SO_3 + 3H_3N$, bildet sich, nach H. Rose, wenn man das wasserfreie Salz bis zur Sättigung Ammoniak absorbiren lässt, in Form eines weissen Pulvers.

Schwefelsaures Kadmiumoxyd-Ammoniumoxyd, $CdO.SO_3 + NH_4O.SO_3 + 6HO$, wird durch Lösen äquivalenter Mengen der Bestandtheile in monoklinometrischen Krystallen erhalten. — Das damit isomorphe Kalidoppelsalz wird schwieriger erhalten, da sich bei der Krystallisation zuerst vorzugsweise schwefelsaures Kali abscheidet. Es verwittert an der Luft (v. Hauer). — Das Natrondoppelsalz, $CdO.SO_3 + NaO.SO_3 + 2HO$, krystallisirt aus einer stark concentrirten Lösung äquivalenter Mengen von schwefelsaurem Kadmiumoxyd und schwefelsaurem Natron in kleinen Warzen (v. Hauer). — Das Magnesiadoppelsalz, $CdO.SO_3 + MgO.SO_3 + 6HO$, krystallisirt, nach v. Hauer, aus einer zur Hälfte mit kohlensaurer Magnesia, zur Hälfte mit kohlensaurem Kadmiumoxyd gesättigten verdünnten Schwefelsäure in leicht löslichen verschobenen vierseitigen Säulen.

Schwefelsaures Kali, neutrales, Glaser's Polychrestsalz, *Kali sulphuricum*, *Tartarus vitriolatus*, *Arcanum duplicatum*, *Panacea holsatica*, $KO.SO_3$. Die Darstellung dieses Salzes lässt sich bis in das 14. Jahrhundert zurück verfolgen, denn schon Isaak Hollandus erwähnt in seinen »*Opera mineralia*«, dass man aus dem Rückstande der Scheidewasserbereitung durch Erhitzen von Salpeter mit Vitriol ein besonderes Salz erhalte. Zu Anfang des 17. Jahrhunderts wird dasselbe von Oswald Croll unter den Namen »*Specificum purgans Paracelsi*« und *Tartarus vitriolatus*, je nach der Darstellungsweise, erwähnt und später gab Tachenius eine neue Bereitungsmethode an. Um die Mitte des 17. Jahrhunderts lehrte Bussius den Rückstand von der Salpetersäurebereitung besser reinigen, und das Salz erhielt nun den Namen »*Panacea holsatica* oder *Arcanum holsteiniense*«, und Stahl wies

---

[1]) N. Jahrb. d. Pharm. Bd. II, S. 31; Pharm. Centralbl. 1854, S. 880.

1718 die Identität der unter diesen verschiedenen Namen aufgeführten Präparate nach.

Das schwefelsaure Kali findet sich in der Natur als Mineral in manchen Laven des Vesuvs sowie an der Kratermündung in nadelförmigen Krystallen oder als rindenartiger Ueberzug; häufiger jedoch findet sich dasselbe aufgelöst in Salzsoolen, im Meer- und Quellwasser, in Pflanzen und Thieren. Es wird fast ausschliesslich als Nebenproduct bei vielen technischen Processen gewonnen; so erhält man dasselbe, wenn der Rückstand von der Behandlung der Potasche mit kaltem Wasser in etwas kochendem Wasser aufgelöst wird; ferner krystallisirt es bei der Verarbeitung der Mutterlauge des Meerwassers, der Salzsoolen, sowie der Varec- und Kelplauge in einer bestimmten Periode der Verdampfung beim Erkalten aus. Nach Payen gewinnt man in Frankreich aus Varec jährlich 300000 Kilogramme dieses Salzes. Vorzugsweise gewinnt man es aber als Nebenproduct bei der Fabrikation der Salpetersäure und englischen Schwefelsäure bei Anwendung von Kalisalpeter. Das hierbei erhaltene saure schwefelsaure Kali wird durch Neutralisation mit Potasche in neutrales Salz verwandelt. Man kann dasselbe auch unmittelbar aus dem Feldspath gewinnen, wenn man, nach Tilghman, 2 Thle. dieses Minerals mit 1 Thl. gebranntem Kalk oder einer äquivalenten Menge kohlensauren Kalkes und 1 Thl. Gyps, sämmtlich sehr fein gemahlen, innig mengt und 8 Stunden lang in einem Flammenofen unter bisweiligem Umrühren zum Hellrothglühen und unter Luftzutritt erhitzt. Die nicht bis zum Schmelzen erhitzte Masse wird mit heissem Wasser ausgelaugt und abgedampft, wobei sich zuerst schwefelsaurer Kalk abscheidet, später das Kalisalz krystallisirt.

Das schwefelsaure Kali krystallisirt im rhombischen Systeme entweder in geschobenen vierseitigen Prismen oder in doppeltsechsseitigen Pyramiden. Die Krystalle sind farblos, sehr hart, wasserfrei und vollkommen luftbeständig; sie decrepitiren beim Erhitzen, schmelzen in starker Rothglühhitze und besitzen ein specifisches Gewicht von 2,66. Findet die Krystallisation während allmäliger Abdampfung bei gelinder Wärme statt, so beobachtet man eine Lichterscheinung in blassgelben, leuchtenden Funken; dies ist, nach Rose, jedoch nur dann der Fall, wenn das Salz vor der Auflösung geschmolzen war, und besonders wenn es zugleich etwas schwefelsaures Natron enthält. Das schwefelsaure Kali hat einen salzig bittern Geschmack und ist eins der schwerlöslichsten Kalisalze; die Löslichkeit wächst proportional der Temperatur; 100 Thle. Wasser lösen bei 0°C. 8,36 Thle., bei 10°C. 12,2 Thle., bei 25°C. 12,7 Thle., bei 50°C. 16,8 Thle. und bei 100°C. 26 Thle. desselben. In Alkohol ist es unlöslich, sowie auch, nach Liebig, in einer Kalilauge von 1,35 specif. Gewicht. Die meisten stärkeren Säuren entziehen dem Salze die Hälfte des Kalis und verwandeln es in saures schwefelsaures Kali. —

Das Salz verbindet sich mit Phosphorsäure und Salpetersäure.

Schwefelsaures Kali mit Phosphorsäure, $2(KO . SO_3) + 3 HO . PO_5$, von Jacquelain dargestellt. Diese Verbindung entsteht beim Auflösen von schwefelsaurem Kali in Phosphorsäure und krystallisirt beim Erkalten in geschobenen sechsseitigen Prismen, welche bei 240°C. schmelzen und ein specif. Gewicht von 2,296 besitzen; durch Wasser und Alkohol wird sie zersetzt.

Schwefelsaures Kali mit Salpetersäure, $2(KO.SO_3) + HO.NO_5$, wird, nach Jacquelain, dargestellt durch Auflösen von neutralem schwefelsaurem Kali in Salpetersäure. Zuerst krystallisirt zweifach-schwefelsaures Kali und salpetersaures Kali, und zuletzt obige Verbindung in schiefen vierseitigen Prismen aus, deren specif. Gewicht = 2,381 und deren Schmelzpunkt bei 150° C. liegt; Wasser und Alkohol wirken zersetzend.

Zweifach-schwefelsaures Kali. a) Wasserhaltiges gewöhnliches, $KO.SO_3 + HO.SO_3$. Dieses Salz findet sich, nach Scacchi, als Mineral unter dem Namen Misenit in der *Grotta di Zolfo* in Tuff am nördlichen Rande des Hafens von Miseno als feinfaserige, seideglänzende Masse. Es fällt ferner als Nebenproduct bei der Darstellung der Salpetersäure aus Salpeter mittelst 2 Aeq. Schwefelsäure; man erhält es auch durch Zusammenschmelzen von 13 Gewichtsthln. schwefelsaurem Kali und 8 Thln. englischer Schwefelsäure. Das Salz bildet weisse, krystallinische Massen von 2,163 specif. Gewicht, schmilzt bei 197°C., wobei das Wasser hartnäckig zurückgehalten wird, und löst sich sehr leicht in Wasser. Aus einer verdünnten Lösung scheidet sich neutrales Salz aus, aus einer concentrirten Lösung aber krystallisirt das saure Salz in rhomboëdrischen Gestalten; nach dem Schmelzen erstarrt es jedoch in grossen Krystallen von der Form des Feldspaths (Mitscherlich). In hoher Temperatur entweicht 1 Aeq. Schwefelsäure; durch Alkohol wird das Salz in der Weise zerlegt, dass sich Schwefelsäure darin löst und neutrales schwefelsaures Kali ungelöst zurückbleibt. Man bedient sich dieses Salzes zur Analyse namentlich Thonerde haltender Mineralien. E. Humbert wendet dieses Salz bei der volumetrischen Analyse an, um die Schwefelsäure zu ersetzen, da letztere nicht leicht in bestimmter Concentration zu erhalten ist. 277,958 Grm. des bei 200° C. getrockneten Salzes entsprechen, in 1 Liter Wasser gelöst, 100 Grm. Schwefelsäurehydrat.

b) Wasserfreies Salz, $KO.2SO_3$, bildet sich, nach Jacquelain, stets, wenn man neutrales schwefelsaures Kali mit $1^1/_2$ Aeq. Schwefelsäure zusammen in Wasser löst und die Lösung verdampfen lässt. Es entsteht ferner, wenn das neutrale Salz mit seinem halben Gewichte Schwefelsäure in einem Platintiegel so lange erhitzt wird, bis bei anfangender Glühhitze keine Schwefelsäure mehr entweicht. Es krystallisirt in prismatischen Nadeln von 2,277 specif. Gewicht, welche bei 210° C. schmelzen. Lässt man diese Prismen einige Tage in der Mutterlauge liegen, so verschwinden sie allmälig und es entstehen an ihrer Stelle grosse rhomboëdrische Krystalle des wasserhaltigen zweifach-schwefelsauren Kalis. Das wasserfreie Salz löst sich sehr leicht in heissem Wasser und krystallisirt beim Erkalten unverändert aus; durch eine grössere als zur Lösung gerade nöthige Menge Wasser wird es jedoch zerlegt.

Anderthalb-schwefelsaures Kali, $2(KO.SO_3) + HO.SO_3$, von Philipps und Jacquelain dargestellt; es krystallisirt in prismatischen Nadeln; Angaben über die Bedingungen seiner Bildungsweise sind nicht gemacht. Durch Wasser wird es zerlegt. Mitscherlich erhielt ein anderes saures Salz von der Zusammensetzung $4(KO.SO_3) + HO.SO_3$, und H. Rose hat die Beobachtung gemacht, dass wenn man zweifach-schwefelsaures Kali mit grösseren oder kleineren Mengen

Wasser behandelt, verschiedene Verbindungen von saurem Salze mit neutralem erhalten werden können.

Vierdrittel-schwefelsaures Kali, $3(KO.SO_3) + HO.SO_3$, entsteht, nach Marignac, wenn man das zweifachsaure Salz in überschüssigem Wasser löst, die Lösung in der Wärme soweit concentrirt, dass sie beim Abkühlen eine kleine Menge Krystalle giebt, die Mutterlauge wieder etwas concentrirt und krystallisiren lässt und so fortfährt. Es scheidet sich dann zuerst neutrales, dann vierdrittel- und endlich zweifach-schwefelsaures Kali aus. Das vierdrittel-saure Salz bildet monoklinometrische Krystalle, welche bald als hexagonale Tafeln, bald als spitze Rhomboëder erscheinen.

Schwefelsaure Kali-Beryllerde, $Be_2O_3.3SO_3 + KO.SO_3 + 2HO$. Dieses Doppelsalz wird in krystallinischen Krusten erhalten, wenn man eine gemischte Lösung von 14 Thln. schwefelsaurem Kali und 15 Thln. krystallisirter schwefelsaurer Beryllerde bei gelinder Temperatur, zuletzt unter dem Exsiccator verdampfen lässt. Es löst sich in Wasser in ziemlicher Menge, wiewohl nur sehr langsam.

Schwefelsaurer Kali-Kalk, $KO.SO_3 + CaO.SO_3 + HO$, wird erhalten bei der Darstellung der Weinsteinsäure, wenn man das nach dem Sättigen des Weinsteins mit Kalk gebildete neutrale weinsteinsaure Kali durch Gyps zerlegt und die dabei resultirende unreine Lösung von schwefelsaurem Kali eindampft. Es scheidet sich beim langsamen Verdunsten in harten, durchsichtigen Krystallblättern ab und löst sich schwierig in Wasser.

Schwefelsaures Kali-Natron, $5KO.SO_3 + NaO.SO_3$ entsteht, nach Gladstone, durch Zusammenschmelzen von einfach- oder zweifach-schwefelsaurem Kali mit Kochsalz oder von schwefelsaurem Kali mit schwefelsaurem Natron. Es krystallisirt aus der heissen Lösung in sechsseitigen Prismen mit pyramidalen Endflächen.

Schwefelsaurer Kali-Strontian, $KO.SO_3 + SrO.SO_3$, scheidet sich, nach H. Rose, aus der Mischung der Lösungen von schwefelsaurem Strontian und überschüssigem schwefelsaurem Kali in mikroskopischen Prismen ab.

Schwefelsaurer Kalk, neutraler, ein seit den ältesten Zeiten bekanntes Salz, findet sich in der Natur theils wasserfrei $CaO.SO_3$, als Anhydrit, (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 1006) theils wasserhaltig, $CaO.SO_3 + 2HO$, als Gyps (specif. Gewicht = 2,3) und führt dann, je nach seiner Structur, die Namen: Gypsspath, Marienglas, Fraueneis, Fasergyps, Alabaster und Gypsstein (s. Art. Gyps, Bd. III, S. 751). Künstlich erhält man Krystalle von wasserfreiem schwefelsauren Kalk, welche in Form und specif. Gewicht (2,9) mit dem natürlich vorkommenden Anhydrit übereinstimmen, wenn man schwefelsaures Kali mit überschüssigem Chlorcalcium zusammenschmilzt (Manross). Der wasserhaltige schwefelsaure Kalk bildet sich beim Fällen von gelöstem Chlorcalcium mit schwefelsaurem Salz oder verdünnter Schwefelsäure, ist in Wasser nur sehr wenig löslich, das wasserfreie Salz so gut wie unlöslich; Lassaigne giebt an, dass 1 Thl. des ersteren bei jeder Temperatur 332 Thle. Wasser zur Lösung bedürfe, nach Poggiale aber ist die Löslichkeit bei 35°C. am grössten und nimmt ab sowohl mit sinkender als mit steigender Temperatur; 1 Thl. schwefelsaurer Kalk bedarf bei 35°C. 393 Thle. Wasser, bei 0°C. 488 Thle. und bei 100°C. 460 Thle. Enthält das

Wasser etwas Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure, so löst dasselbe in Folge theilweiser Zersetzung mehr Gyps auf; ebenso vermehrt auch ein Gehalt an Kochsalz die Löslichkeit in Wasser; hieraus erklärt sich namentlich das Vorkommen des Gypses in den Salzsoolen. In Alkohol ist er unlöslich.

Beim Erhitzen bis auf 100⁰ oder 120⁰ C. verliert der Gyps etwa ³/₄ seines Wassers ziemlich schnell, der letzte Antheil desselben wird aber erst bei 200⁰ bis 250⁰ C. ausgetrieben. Man nimmt daher an, dass der Gyps 1 Aeq. Krystallwasser und 1 Aeq. Halhydratwasser enthält; seine Formel ist dann: $CaO\,SO_3 . HO + aq$. Der in Dampfkesseln sich absetzende wasserhaltende schwefelsaure Kalk hat die gleiche Zusammensetzung wie der bei 100⁰ C. getrocknete Gyps = $2(CaO . SO_3) + HO$, sein specif. Gewicht ist 2,7. In der Rothglühhitze schmilzt der entwässerte Gyps ohne Zersetzung, und nimmt beim Erstarren die krystallinische Structur des Anhydrits an. Wird der bei mässig hoher Temperatur entwässerte Gyps gepulvert und mit Wasser angerührt, so erhärtet er mehr oder weniger schnell zu einer sehr festen Masse, in Folge einer chemischen Bindung von Wasser. Dieses Erstarren erfolgt um so rascher, bei je niedrigerer Temperatur die Entwässerung bewerkstelligt wurde; übersteigt die Temperatur hierbei eine gewisse Grenze, so sintert der Gyps zusammen und nimmt dann kein Wasser mehr auf. Mit Kohle geglüht, verwandelt er sich in Schwefelcalcium.

Saurer schwefelsaurer Kalk, $CaO . SO_3 + HO . SO_3$, entsteht, nach Berzelius, wenn man wasserfreien Gyps mit Schwefelsäure bei 80⁰ bis 100⁰ C. digerirt. Er bildet eine körnige Masse, deren einzelne Körner sich unter dem Mikroskope als kurze, farblose, durchsichtige Prismen erkennen lassen. An der Luft zieht das Salz Feuchtigkeit an und wird dann rasch zersetzt, indem neutraler schwefelsaurer Kalk zurückbleibt.

Schwefelsaures Kalk-Natron, $CaO . SO_3 + NaO . SO_3$, findet sich als natürlich vorkommendes Mineral, Brongniartin, in durchsichtigen rhombischen Prismen krystallisirend. Nach Berthier wird dasselbe auch künstlich erhalten durch Zusammenschmelzen der beiden Bestandtheile.

Wenn man, nach Fritzsche, 50 Thle. schwefelsauren Natron mit 25 Thln. Wasser, welchem man noch 1 Thl. lufttrockenen Gyps eingerührt hat, erwärmt, so scheidet sich bei 80⁰ C. ein Brei von Krystallnadeln aus von der Zusammensetzung: $CaO . SO_3 + 2(NaO . SO_3) + 2HO$. Bei stärkerem Erhitzen verwandeln sich diese Nadeln allmälig in mikroskopische, rhomboëderartige, wasserfreie Krystalle des Doppelsalzes: $CaO . SO_3 + NaO . SO_3$. Letzteres wird unmittelbar erhalten, wenn man gleich zu Anfang die doppelte Menge Wasser anwendet und zum Sieden erhitzt. Diese künstlich dargestellten Krystalle von Brongniartin (Glauberit) sind, wie die bei Villarubia natürlich vorkommenden, durchsichtig, nach dem Glühen aber undurchsichtig und weit zerreiblicher.

Der schwefelsaure Kalk vereinigt sich ausserdem noch beim Schmelzen mit den Fluorüren von Barium, Strontium und Calcium zu klaren, flüssigen Massen, welche nach dem Erstarren milchweiss werden.

Schwefelsaures Kobaltoxydul, $CoO . SO_3 + HO + 6\,aq$. findet

sich in der Natur als Kobaltvitriol; künstlich erhält man das Salz durch Auflösen von Kobalt in heisser concentrirter Schwefelsäure, oder durch Behandeln des Oxyduls oder kohlensauren Salzes mit verdünnter Schwefelsäure. Die rothe Lösung giebt, bei gewöhnlicher Temperatur verdampft, rothe Krystalle von der Form des Eisenvitriols und wie dieser mit 7 Aeq. Wasser. Lässt man die Lösung des Salzes aber bei einer Temperatur von 20° bis 30° C. krystallisiren, so erhält man Krystalle mit 6 Aeq. Wasser (Mitscherlich). Das Salz löst sich in 24 Thln. kaltem Wasser und ist in Alkohol unlöslich. Es verwittert an der Luft, verliert in der Wärme sein Krystallwasser und geht dabei in rosenrothes, wasserfreies Salz über, welches mässig starke Glühhitze verträgt, ohne zersetzt zu werden; bei anhaltender starker Glühhitze erleidet es Zersetzung. — Ein basisches Salz wird erhalten, wenn man das neutrale schwefelsaure Kobaltoxydul unvollständig mit Alkali niederschlägt; es ist unlöslich in Wasser und von fleischrother Farbe.

Schwefelsaures Kobaltoxydul-Ammoniak, $CoO . SO_3 + 3 NH_3$, entsteht, nach H. Rose, durch Einwirkung von trockenem Ammoniakgas auf wasserfreies schwefelsaures Kobaltoxydul; weisses Pulver. Nach Fremy ist diese Verbindung schwefelsaures Ammoniakkobalt, und wird auch erhalten durch Einwirkung von Ammoniakflüssigkeit auf schwefelsaures Kobaltoxydul. —

Das schwefelsaure Kobaltoxydul bildet mit Ammoniak besonders bei Gegenwart von Luft noch mehrere eigenthümliche Salze. So erhält man, nach Frémy, beim Auflösen von schwefelsaurem Kobaltoxydul in Ammoniak schwefelsaures Oxykobaltiak, $Co_2O_4 . 2SO_3 + 5H_3N + 3HO$, in grossen, olivenfarbigen Prismen, welche durch Wasser unter Sauerstoffentwickelung zersetzt werden und in schwefelsaures Luteokobaltiak, $Co_2O_3 . 3SO_3 + 6H_3N + 4HO$, übergehen. Letzteres bildet gelbe Krystalle. — Leitet man in eine Lösung von schwefelsaurem Kobaltoxydul unter hinreichendem Luftzutritt einen Strom von Ammoniakgas, so bildet sich braunes nicht krystallisirbares schwefelsaures Fuscokobaltiak, $Co_2O_3 . 2SO_3 + 4H_3N + 4HO$. — Lässt man endlich eine ammoniakalische Lösung von schwefelsaurem Kobaltoxydul bei Luftzutritt und unter dem Einflusse eines Ueberschusses von Ammoniak stehen, so krystallisirt schwefelsaures Roseokobaltiak, $Co_2O_3 . 3SO_3 + 5H_3N + 3HO$, in rosenrothen quadratischen Prismen aus (Fremy). (S. d. Art. Kobaltbasen.)

Schwefelsaures Kobaltoxydul-Ammoniumoxyd, $CoO.SO_3 . NH_4O.SO_3 + 6$ aq., und schwefelsaures Kobaltoxydul-Kali, $CoO . SO_3 + KO . SO_3 + 6$ aq., sind rothe Doppelsalze, welche in ihrer Krystallform den entsprechenden Doppelsalzen des Eisenoxyduls, der Magnesia und des Manganoxyduls isomorph sind.

Schwefelsaures Kobaltoxydul-Eisenoxydul-Ammoniumoxyd, $[CoO . SO_3 + FeO . SO_3 + 2(NH_4O . SO_3) + 12HO]$, und schwefelsaures Kobaltoxydul-Eisenoxydul-Kali, $[CoO . SO_3 + FeO.SO_3 + 2(KO.SO_3) + 12HO]$, entstehen, wenn man die wässerigen Lösungen der Bildungssalze mischt und der freiwilligen Verdunstung überlässt. Beide krystallisiren in röthlichen, schiefen rhombischen Säulen; beim Liegen an der Luft oxydiren sie sich höher und zerfallen endlich zu einem gelblich braunen Pulver. Löst man dieses in Wasser, so erhält man das einfache Kobaltdoppelsalz wieder (Vohl).

Schwefelsaure Kobaltoxydul-Magnesia, $3\,CoO.SO_3 + MgO.SO_3 + 28\,HO$, findet sich, nach Winkelblech, natürlich bei Bieber in Hessen auch als Kobaltvitriol, und bildet eine tropfsteinartige, rothe Salzmasse.

Schwefelsaures Kobaltoxydul-Magnesia-Ammoniumoxyd, $[CoO.SO_3 + MgO.SO_3 + 2(NH_4O.SO_3) + 12\,HO]$ und schwefelsaures Kobaltoxydul-Magnesia-Kali, $[CoO.SO_3 + MgO.SO_3 + 2(KO.SO_3) + 12\,HO]$, entstehen durch Vermischen der Lösungen der betreffenden Doppelsalze und krystallisiren sehr leicht und schön in grossen, schiefen rhombischen Säulen von rosenrother Farbe. Zwischen 160° und 180° C. verlieren sie sämmtliches Wasser und nehmen dabei eine schöne hellblaue Farbe an (Vohl).

Schwefelsaures Kobaltoxydul-Manganoxydul-Ammoniumoxyd, $[CoO.SO_3 + MnO.SO_3 + 2(NH_4O.SO_3) + 12\,HO]$, und schwefelsaures Kobaltoxydul-Manganoxydul-Kali, $[CoO.SO_3 + MnO.SO_3 + 2(KO.SO_3) + 12\,HO]$; wie die vorigen dargestellt; sie bilden schöne rothe Säulen und Tafeln, und zwar ist das Ammoniaksalz mehr geneigt in Tafeln, dagegen das Kalisalz in Säulen zu krystallisiren (Vohl).

Schwefelsaures Kobaltoxydul-Nickeloxydul-Ammoniumoxyd, $[CoO.SO_3 + NiO.SO_3 + 2(NH_4O.SO_3) + 12\,HO]$, und schwefelsaures Kobaltoxydul-Nickeloxydul-Kali, $[CoO.SO_3 + NiO.SO_3 + 2(KO.SO_3) + 12\,HO]$; wie die vorigen dargestellt; sie krystallisiren in grossen Säulen und Tafeln von schmutzig grünlich grauer Farbe (Vohl).

Schwefelsaures Kobaltoxydul-Zinkoxyd-Ammoniumoxyd, $[CoO.SO_3 + ZnO.SO_3 + 2(NH_4O.SO_3) + 12\,HO]$, und schwefelsaures Kobaltoxydul-Zinkoxyd-Kali, $[CoO.SO_3 + ZnO.SO_3 + 2(KO.SO_3) + 12\,HO]$. Diese Salze werden durch Vermischen der betreffenden Lösungen erhalten und krystallisiren in rosenrothen Säulen und Tafeln. Sie verlieren beim Erhitzen bis zu 180° C. sämmtliches Wasser, nehmen dabei eine blaue Farbe an, welche beim Erkalten theilweise wieder verschwindet. Das Ammoniaksalz hinterlässt nach anhaltendem Glühen eine schön grüne Masse, woraus Wasser nur theilweise schwefelsaures Kobaltoxydul auszieht (Vohl).

Schwefelsaures Kupferoxyd, neutrales. Syn. des wasserhaltenden Salzes: Kupfervitriol, blauer Vitriol, Cyprischer Vitriol, blauer Galizenstein; Formel des wasserfreien: $CuO.SO_3$, des wasserhaltigen krystallisirten Salzes: $CuO.SO_3 + 5\,HO$ oder $CuO.SO_3 + HO + 4\,aq$. Ein schon im frühen Alterthume bekannt gewesenes Salz, dessen Bestandtheile Galenus bereits erkannt hatte. Der Kupfervitriol findet sich sehr häufig als secundäres Product in Gruben, wo schwefelkupferhaltige Erze brechen, und zwar entweder krystallisirt in Höhlungen und Klüften, oder aufgelöst in den Grubenwässern (Cämentwasser). Er entsteht, wenn man Kupferoxyd (Hammerschlag) mit verdünnter Schwefelsäure kocht, und krystallisirt beim Verdampfen aus. Bei der Behandlung von metallischem Kupfer in der Wärme mit concentrirter oder durch die Hälfte ihres Gewichtes Wasser verdünnter Schwefelsäure entsteht unter Entweichen von schwefliger Säure wasserfreies schwefelsaures Kupferoxyd, welches sich als weisse Salzmasse niederschlägt, und nach dem Auflösen in siedendem Wasser Krystalle von Kupfervitriol liefert. Bei diesem

Processe bildet sich stets eine geringe Menge eines pulverigen Niederschlags, den man anfangs für Schwefelkupfer hielt, welcher aber, nach Maumené, in den verschiedenen Perioden des Processes eine verschiedene Zusammensetzung hat. Anfangs besteht derselbe aus Halbschwefelkupfer, Cu_2S, wird dann aber allmälig dunkler, indem sich eine Verbindung von Halbschwefelkupfer mit Kupferoxyd bildet, und zuletzt stellt er eine Verbindung von Einfachschwefelkupfer mit Kupferoxyd dar: $CuS + CuO$.

Der Kupfervitriol wird wegen seiner vielfachen technischen Verwendungen im Grossen dargestellt und zwar theils aus künstlich bereitetem Schwefelkupfer, theils durch Rösten und Auslaugen von schwefelkupferhaltigen Kupfererzen, theils aus dem Kupfersteine, welcher bei dem Ausbringen des Kupfers fällt, und der Hauptmasse nach aus Schwefelkupfer und Schwefeleisen besteht; endlich werden auch noch beträchtliche Mengen dieses Salzes bei der Scheidung von Gold, Silber und Kupfer mit Schwefelsäure, und bei einigen anderen chemischen Processen gewonnen. Die gewöhnlichste Bereitungsmethode des Kupfervitriols ist die aus Schwefelkupfer. Zu diesem Zwecke bringt man Kupfer (z. B. alte Bleche vom Schiffsbeschlage) auf dem Heerde eines Flammofens zum starken Glühen, schliesst alle Luftzüge ab, nachdem man eine gewisse Quantität Schwefel hineingeworfen hat. Sobald die Vereinigung des Kupfers mit dem Schwefel erfolgt ist, stellt man den Zug wieder her, erhitzt die Masse bis zum Glühen und bewirkt dadurch die Oxydation des entstandenen Schwefelkupfers zu schwefelsaurem Kupferoxyd und Kupferoxyd, ($Cu_2S + 5O = CuO \cdot SO_3 + CuO$). Die geröstete Masse wird alsdann noch heiss in Wasser geworfen, zur Lösung des Kupferoxyds und des basischen Salzes mit Schwefelsäure versetzt und die Lösung hierauf zur Krystallisation eingedampft. Den ungelösten Rückstand behandelt man aufs Neue mit Schwefel und verfährt damit ebenso, wie vorhin. Das Eindampfen der Kupfervitriollauge geschieht in bleiernen Gefässen; aus diesen giesst man die unklare, warme Flüssigkeit in einen hölzernen, von Eisenwerk freien Klärbottig, worauf die klare blaue Flüssigkeit in andere Krystallisirbottige abgezapft wird. Häufig ist in der Kupfervitriollauge etwas schwefelsaures Kupferoxydul enthalten, weshalb sich, nach Bischoff's Beobachtung, bisweilen in Folge der Umwandlung desselben in Oxydsalz metallisches Kupfer ausscheidet.

Die durch Auslaugen des gerösteten Kupfersteins erhaltene Lauge giebt bei der ersten und zweiten Krystallisation ziemlich eisenfreien Kupfervitriol; die Mutterlauge dagegen enthält sehr viel Eisenvitriol, ausserdem oft Mangan-, Kobaltsalze u. s. w.; eingedampft giebt sie einen sehr unreinen Vitriol; man zieht deshalb meistens vor, durch Eisen das Kupfer metallisch aus der Lösung zu fällen.

Ganz auf ähnliche Weise wie aus künstlichem Schwefelkupfer lässt sich Kupfervitriol darstellen durch Rösten von Buntkupfererz, Kupferglanz u. s. w. —

An Orten, wo die Schwefelsäure sehr niedrig im Preise steht, lässt sich das Salz auch durch Auflösen von geröstetem Schwarzkupfer, oder von Kupferhammerschlag in verdünnter Schwefelsäure darstellen. — Sehr reines schwefelsaures Kupferoxyd wird als Nebenproduct bei der Silberscheidung durch Behandlung des goldhaltigen Silbers mit concentrirter Schwefelsäure gewonnen (s. Affiniren, 2. Aufl. Bd. I,

S. 335). Aus der entstandenen Auflösung des schwefelsauren Silberoxyds schlägt man das Silber durch metallisches Kupfer nieder, und erhält so eine Lösung von chemisch reinem Kupfervitriol, welche zur Krystallisation gebracht wird.

Der im Handel vorkommende Kupfervitriol ist meistens sehr rein bis auf einen geringen Gehalt an Eisenvitriol, von welchem man ihn durch Umkrystallisiren leicht befreien kann, besonders wenn man die Lösung vor dem Krystallisiren mit etwas Salpetersäure erhitzt, um das Eisenoxydulsalz in Oxydsalz zu verwandeln. Man kann auch die Lösung dann noch mit Kupferoxyd digeriren, wodurch das Eisenoxyd niedergeschlagen wird. Zur Befreiung des Kupfervitriols von einem Gehalte an Eisenvitriol kocht man die Lösung mit Bleisuperoxyd, wodurch das Eisenoxydul in Oxyd verwandelt wird, und fällt das letztere durch Kochen mit etwas kohlensaurem Baryt aus (Wurtz).

Der Kupfervitriol krystallisirt in grossen lasurblauen klinorhomboïdischen (ein- und eingliedrigen) Säulen, hat einen herben widrigen metallischen Geschmack und reagirt sauer. Specif. Gewicht = 2,274 (Kopp). Die Krystalle verwittern oberflächlich an der Luft. Bei 100° C. verlieren sie 4 Aeq. Wasser, das letzte Aequivalent geht erst bei 200° C. weg, wobei wasserfreies schwefelsaures Kupferoxyd als eine weisse Salzmasse zurückbleibt. Dieses wird erst bei starker Glühhitze zersetzt, indem schweflige Säure und Sauerstoff entweichen und Kupferoxyd zurückbleibt. Das wasserfreie Salz hat eine sehr grosse Neigung, Wasser wieder aufzunehmen und chemisch zu binden, so dass es dasselbe begierig aus der Luft anzieht und sich beim Befeuchten damit stark erhitzt, indem es eine blaue Farbe annimmt. Man bedient sich des wasserfreien Salzes daher zum Entwässern des Alkohols. Der Kupfervitriol löst sich in $3^1/_2$ Thln. kaltem, viel leichter noch in kochendem Wasser. Nach Poggiale lösen 100 Thle. Wasser

	Theile	
	krystallisirtes Salz	wasserfreies Salz
bei 10° C.	36,9	20,9
» 20° C.	42,3	23,5
» 40° C.	56,9	30,3
» 80° C.	118,0	53,1
» 100° C.	203,3	75,3

In Weingeist ist das Salz unlöslich. Chlorwasserstoffsäure löst es unter bedeutender Temperaturerniedrigung zu einer grünen Flüssigkeit, welche beim Verdampfen nur Krystalle von Kupferchlorid liefert. Der gepulverte Vitriol sowie das wasserfreie Salz absorbiren, nach Kane, begierig 1 Aeq. Chlorwasserstoffsäuregas.

Bringt man zu einer concentrirten Lösung von Zucker eine concentrirte Lösung von Kupfervitriol, so entsteht allmälig ein weisser, leicht löslicher Niederschlag, welcher eine Verbindung von 1 Aeq. schwefelsaurem Kupferoxyd mit 1 Aeq. Zucker und 4 Aeq. Wasser ist (Barreswill). Vermischt man eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit den Auflösungen von Eisenvitriol, schwefelsaurem Nickeloxydul, Zinkoxyd und Magnesia im Ueberschusse, so krystallisirt es gemeinschaftlich und in den mannigfachsten Verhältnissen mit diesen isomorphen Salzen in der Gestalt des Eisenvitriols mit 7 Aeq. Wasser. Ist jedoch der Kupfervitriol im Ueberschusse, so erhält man Krystalle

von der Form des Kupfervitriols mit 5 Aeq. Wasser (Mitscherlich). Rammelsberg hat gefunden, dass bei dem Verhältniss von 1 Aeq. Eisenvitriol auf 4 Aeq. Kupfervitriol Krystalle von der Form des letzteren erhalten werden.

Die Reinheit des Kupfervitriols wird im Allgemeinen schon an der Farbe und Krystallform desselben erkannt; ein Stich ins Grüne ist die Folge eines Gehaltes an Eisenoxydulsalz; ein solcher Kupfervitriol löst sich in Ammoniak nicht vollständig auf, indem Eisenoxyd zurückbleibt. Eine Verunreinigung durch Zink kann in dem Filtrate des Schwefelkupfers leicht erkannt werden. — Man gebraucht den Kupfervitriol zur Darstellung vieler blauen und grünen Anstrichfarben, Bremerblau, Schweinfurtergrün u. s. w., und besonders in grosser Menge zur Galvanoplastik. Auch als Arzneimittel wird derselbe innerlich und äusserlich gegeben. Wicke empfiehlt ihn zum Conserviren der Thierbälge.

Schwefelsaures Kupferoxyd, basische Salze. Man kennt deren mehrere; sie bilden grünliche Pulver und werden im Allgemeinen erhalten, wenn man eine Lösung von Kupfervitriol mit Kupferoxydhydrat oder kohlensaurem Kupferoxyd digerirt, sowie auch durch unvollständige Fällung der genannten Lösung mit Kali. Das von Thomson durch Digeriren gleicher Aequivalente Kupfervitriol und Kupferoxyd mit Wasser erhaltene Salz $(2\,CuO\,.\,SO_3) + HO$ konnte von Denham Smith nicht dargestellt werden.

Drittelsaures Salz, $3\,CuO\,.\,SO_3 + HO$, findet sich in der Natur als Brochantit (s. 2te Aufl. Bd. II. Abth. 2, S. 455) in grünen, rhombischen Säulen krystallisirt. Künstlich erhält man dasselbe, nach Smith, wenn man eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit kaustischem Ammoniak genau bis zur Sättigung von $^2/_3$ der darin enthaltenen Säure versetzt; in der Lösung befindet sich dann ein Doppelsalz von schwefelsaurem Ammoniumoxyd und schwefelsaurem Kupferoxyd, während das obige Salz mit blaugrüner Farbe unlöslich zu Boden fällt. Wird diese Operation bei 100° C. ausgeführt, so ist der Niederschlag grün und enthält nur 2 Aeq. Wasser. Bei anfangendem Glühen entweicht das Wasser. Statt des Ammoniaks kann auch eine äquivalente Menge einer andern Base genommen werden.

Viertelsaures Salz, $4\,CuO\,.\,SO_3 + 3\,HO$, findet sich ebenfalls im Mineralreiche als Krisuvigit mit 4 Aeq. Wasser. Denham Smith erhielt es künstlich, indem er eine Kupfervitriollösung mit Kalilauge fällte, so dass die Flüssigkeit kaum merklich alkalisch reagirte. Es fällt dann als leichter blassblauer Niederschlag zu Boden und enthält bei Anwendung concentrirter Lösungen 3 Aeq. Wasser, aus sehr verdünnten Lösungen dargestellt 5 Aeq. Wasser. Kühn fand nur 4 Aeq. Wasser und bemerkt, dass zur vollständigen Fällung des Kupfers auf 1 Aeq. Kupfervitriol genau $^3/_4$ Aeq. Kali erforderlich seien. Dieses Salz verliert erst bei 200° C. 1 Aeq. Wasser und färbt sich dadurch grün, ohne dass es jedoch dieses Wasser nachher beim Befeuchten wieder aufnimmt. In stärkerer Hitze verliert es seinen ganzen Wassergehalt und nimmt an feuchter Luft allmälig wieder 3 Aeq. Wasser auf.

Fünftelsaures Salz, $5\,CuO\,.\,SO_3 + 5\,HO$, bildet sich, nach Smith, wenn man schwefelsaures Kupferoxyd durch Kalilauge in einem gewissen geringen Ueberschusse niederschlägt, wodurch dasselbe in Gestalt eines leichten, blauen Niederschlags erhalten wird. Dieser

muss schnell gewaschen, ausgepresst und sehr rasch getrocknet werden, weil er leicht seine Farbe in Schwarzgrün verändert.

Achtelsaures Salz, $8\,CuO . SO_3 + 12\,HO$, soll, nach Kane, entstehen durch Vermischen einer Kupfervitriollösung mit Kalihydrat bis zur vollständigen Fällung des Kupfers. Es ist ein grasgrünes Pulver, welches bei 150° C. 6 Aeq. und bei 260° C. nochmals 6 Aeq. Wasser verliert. Smith und Kühn konnten die Verbindung auf diese Weise nicht mehr erhalten. Letzterer bekam immer das viertelsaure Salz.

Schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak, *Cuprum ammoniacale*, *Cuprum sulphurico-ammoniacum*, $CuO . SO_3 + 2\,H_3N + HO$, oder, nach Graham, $CuO . SO_3 . HO + 2\,H_3N$, oder $\left.\begin{matrix}H_3\\Cu\end{matrix}\right\} NO . SO_3 + H_3N . HO$. Diese Verbindung wurde 1775 von Weissmann entdeckt und von Berzelius quantitativ bestimmt. Sie wird erhalten, wenn man Kupfervitriol in Ammoniakflüssigkeit auflöst, diese Lösung in einem hohen Cylinderglase vorsichtig mit einer Schicht starken Alkohols übergiesst und an einem ruhigen Orte stehen lässt. Man erhält alsdann sehr grosse, tiefblaue Krystalle. Noch schneller kann die Verbindung krystallisirt erhalten werden, wenn man die blaue ammoniakalische Lösung geradezu mit Weingeist mischt, allein man erhält alsdann kleinere Krystalle oder nur ein dunkelblaues krystallinisches Pulver. Die lasurblauen rhombischen Prismen lösen sich sehr leicht in Wasser, werden aber durch viel Wasser unter Abscheidung von viertel-schwefelsaurem Kupferoxyd zersetzt; in Alkohol sind sie unlöslich. Das Salz riecht nach Ammoniak und schmeckt ammoniakalisch und ekelhaft metallisch. Erhitzt man dasselbe vorsichtig bis auf 150° C., so entweicht, nach Kane, 1 Aeq. Wasser und Ammoniak und ein apfelgrünes Pulver bleibt zurück, von der Zusammensetzung $CuO . SO_3 + H_3N$, welches als schwefelsaures Cuprammoniumoxyd, $\left.\begin{matrix}H_3\\Cu\end{matrix}\right\} NO . SO_3$, betrachtet werden kann. Letzteres färbt sich beim Uebergiessen mit Wasser unter Wärmeentwickelung blau, und liefert bei einer Temperatur unter 25° C. abgedunstet ein blaues Pulver von der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}H_3\\Cu\end{matrix}\right\} NO . SO_3 + HO$. Erhitzt man das wasserfreie Salz sehr vorsichtig auf 260° C., so wird alles Ammoniak ausgetrieben und es bleibt neutrales schwefelsaures Kupferoxyd zurück. Bei raschem Erhitzen aber über 260° C. sublimirt schwefelsaures Ammoniumoxyd und im Rückstande bleibt ein Gemenge von schwefelsaurem Kupferoxyd mit Kupferoxydul. Die Umwandlung des schwefelsauren Kupferoxyd-Ammoniaks in schwefelsaures Cuprammoniumoxyd findet auch statt, wenn man ersteres längere Zeit an der Luft liegen lässt. Das Salz wird als Arzneimittel gebraucht. — Wasserfreies schwefelsaures Kupferoxyd absorbirt, nach H. Rose, sehr begierig $2^1/_2$ Aeq. Ammoniakgas und bildet damit ein leichtes, tiefblaues Pulver, welches sich als eine Verbindung von 1 Aeq. schwefelsaurem Kupferoxyd mit 1 Aeq. schwefelsaurem Cuprammoniumoxyd und 4 Aeq. Ammoniak betrachten lässt; letztere entweichen bei 165° C.

Schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniumoxyd, $CuO . SO_3 + NH_4O . SO_3 + 6\,HO$ (Mitscherlich), schiesst beim Verdampfen der gemischten Lösungen beider Salze in blauen, leicht löslichen Krystallen an.

Schwefelsaures Kupferoxyd-Eisenoxydul, syn. Adlervitriol, Salzburger Vitriol, *Cuprum sulfuricum medium*, $CuO.SO_3 + 2(FeO.SO_3) + 21HO$, wird bei der Bereitung des Kupfervitriols aus eisenhaltigem Material gewonnen. Das im Handel vorkommende Salz bildet blaugrüne Krystalle, hat jedoch eine wechselnde Zusammensetzung, und wird je nach der Menge des Kupfersalzes, welche es enthält, mit 1, 2, 3 Adlervitriol bezeichnet. Der zu Buxweiler im Elsass dargestellte sogenannte Salzburger Vitriol hat, nach Léfort, folgende Zusammensetzung: $CuO.SO_3 + 3(FeO.SO_3) + 28HO$; Schubarth giebt das Verhältniss der Menge des Eisens zum Kupfer wie 17 : $5^3/_8$ an. In dem Admonter Vitriol verhält sich das Eisen zu dem Kupfer wie 5 : 1, im Doppelt-Admonter Vitriol wie 4 : 1 und in dem Bayreuther Vitriol wie 7 : 1.

Schwefelsaures Kupferoxyd-Eisenoxydul-Ammoniumoxyd, $[CuO.SO_3 + FeO.SO_3 + 2(NH_4O.SO_3) + 12HO]$, und schwefelsaures Kupferoxyd-Eisenoxydul-Kali, $[CuO.SO_3 + FeO.SO_3 + 2(KO.SO_3) + 12HO]$. Diese beiden gepaarten Doppelsalze werden sehr leicht erhalten, wenn man gleiche Aequivalente Kupfervitriol und Eisenvitriol mit dem doppelten Aequivalente von schwefelsaurem Ammoniak oder schwefelsaurem Kali in Wasser löst und die Lösung in einer sauerstofffreien Atmosphäre der freiwilligen Verdunstung überlässt. Sie krystallisiren in schönen, grossen, schiefen rhombischen Säulen und Tafeln von hellblauer Farbe, mit einem Strich ins Grüne. Unter dem Einflusse des atmosphärischen Sauerstoffs färben sich diese Verbindungen allmälig grün, zuletzt gelb in Folge der Bildung eines basischen Eisenoxydsalzes. In ausgekochtem luftfreiem Wasser lösen sich beide unverändert auf (Vohl).

Schwefelsaures Kupferoxyd-Kali, $CuO.SO_3 + KO.SO_3 + 6HO$, wird in grossen, regelmässigen, hellblauen Krystallen erhalten, wenn man gleiche Aequivalente der einzelnen Salze zusammen auflöst und der Verdunstung überlässt. Das Salz verliert beim Erhitzen sein Wasser, schmilzt zu einer schön grünen glasigen Masse (Pierre), welche beim Erstarren krystallisirt, aber sich im Augenblicke des Erstarrens unter heftiger, gleichsam aufkochender Bewegung in ein feines Pulver verwandelt (Graham). Erhitzt man die Auflösung des Salzes über 60° C., so scheidet sich daraus ein basisches Doppelsalz als hellgrünes krystallinisches Pulver ab von der Zusammensetzung $4CuO.3SO_3 + KO.SO_3 + 4HO$ (Brunner). Dieses verwandelt sich beim Behandeln mit Wasser in basisch-schwefelsaures Kupferoxyd.

Schwefelsaures Kupferoxyd-Kobaltoxydul, $CuO.SO_3 + 2(CoO.SO_3) + 36HO$, wurde von Liebig dargestellt durch Vermischen der Lösungen der beiden einfachen Salze und Verdampfen zur Krystallisation; es krystallisirt wie schwefelsaures Kobaltoxydul.

Schwefelsaures Kupferoxyd-Kobaltoxydul-Ammoniumoxyd, $[CuO.SO_3 + CoO.SO_3 + 2(NH_4O.SO_3) + 12HO]$, durch Vermischen der wässerigen Lösungen der einfachen Salze erhalten; es krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten in violettrothen, in siedendem Wasser leicht löslichen, schiefen rhombischen Säulen. Die concentrirte wässerige Lösung färbt sich beim Erhitzen prächtig dunkelblau violett, welche Farbe jedoch beim Erkalten wieder verschwindet; bei längerem Kochen fällt ein schwer lösliches basisches Salz nieder. Bis 200° C. erhitzt, verliert es sämmtliches Wasser und wird dabei blau (Vohl).

Schwefelsaures Kupferoxyd-Kobaltoxydul-Kali, $[CuO . SO_3 + CoO . SO_3 + 2 (KO . SO_3) + 12 HO]$, wird wie das vorige dargestellt. Das Salz schmilzt noch unter Rothglühhitze ohne Zersetzung zu einem dunkelblauen Liquidum, welches beim Erkalten zu einer violetten Masse erstarrt, die sich unter Wärmeentwickelung in Wasser löst und beim Erkalten das ursprüngliche Salz wieder liefert (Vohl).

Schwefelsaures Kupferoxyd-Kobaltoxydul-Zinkoxyd-Magnesia-Kali, $[CuO . SO_3 + CoO . SO_3 + ZnO . SO_3 + MgO . SO_3 + 4 (KO . SO_3) + 24 HO]$. Dieses doppelt gepaarte Doppelsalz wird erhalten, wenn man gleiche Aequivalente von schwefelsaurem Kupferoxyd-Kobaltoxydul-Kali und schwefelsaurem Zinkoxyd-Magnesia-Kali in Wasser löst und die gemischte Lösung der freiwilligen Verdunstung überlässt. Es krystallisirt in rosenrothen, grossen, klinorhombischen Tafeln und Prismen (Vohl).

Schwefelsaure Kupferoxyd-Magnesia, $CuO . SO_3 + MgO . SO_3 + 14 HO$, bildet sich durch Vermischen der Lösungen von gleichen Aequivalenten Kupfervitriol und Bittersalz und freiwilliges Verdunstenlassen. Das Salz krystallisirt in schönen himmmelblauen Tafeln und Säulen und verwittert sehr leicht (Vohl).

Schwefelsaures Kupferoxyd-Magnesia-Ammoniumoxyd, $[CuO . SO_3 + MgO . SO_3 + 2 (NH_4O . SO_3) + 12 HO]$, und schwefelsaures Kupferoxyd-Magnesia-Kali, $[CuO . SO_3 + MgO . SO_3 + 2 (KO . SO_3) + 12 HO]$, werden beide durch Zusammenbringen der Lösungen der einzelnen Doppelsalze erhalten. Sie bilden schöne lichtblaue, schiefe rhombische Säulen und Tafeln (Vohl). Bette giebt für beide Salze 13 Proc. Wasser an.

Schwefelsaures Kupferoxyd-Manganoxydul-Ammoniumoxyd, $[CuO . SO_3 + MnO . SO_3 + 2 (NH_4O . SO_3) + 12 HO]$, und schwefelsaures Kupferoxyd-Manganoxydul-Kali, $[CuO . SO_3 + MnO . SO_3 + 2 (KO . SO_3) + 12 HO]$, krystallisiren beide in lichtblauen grossen rhombischen Säulen und Tafeln, und verlieren bei 160° bis 170° C. sämmtliches Wasser (Vohl).

Schwefelsaures Kupferoxyd-Manganoxydul-Magnesia-Kali, $[CuO . SO_3 + MnO . SO_3 + MgO . SO_3 + 3 (KO . SO_3) + 18 HO]$, durch Vermischen der Lösungen der einfachen Salze in den entsprechenden Aequivalentverhältnissen erhalten. Es krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten in hellblauen Tafeln und Säulen und verliert bei 150° C. sämmtliches Wasser (Vohl). Die entsprechende Ammoniakverbindung wird ebenso erhalten.

Schwefelsaures Kupferoxyd-Natron, $CuO . SO_3 + NaO . SO_3 + 2 HO$, entsteht durch Auflösen gleicher Aequivalente der einfachen Salze und Abdampfen der Lösung bei 55° C. Das Salz ist luftbeständig, verträgt eine Temperatur von 100° C., ohne zersetzt zu werden; aus der siedenden Lösung fällt jedoch grünes basisches Salz nieder (Arrot).

Schwefelsaures Kupferoxyd-Nickeloxydul-Ammoniumoxyd, $[CuO . SO_3 + NiO . SO_3 + 2 (NH_4O . SO_3) + 12 HO]$, und schwefelsaures Kupferoxyd-Nickeloxydul-Kali, $[CuO . SO_3 + NiO . SO_3 + 2 (KO . SO_3) + 12 HO]$, krystallisiren beide in blaugrünen, schiefen rhombischen Säulen (Vohl).

Schwefelsaures Kupferoxyd-Zinkoxyd, uneigentlich auch

als Cyprischer Vitriol bezeichnet, $CuO.SO_3 + 3(ZnO.SO_3) + 28\,HO$, wird in Chessy bei Lyon aus zinkhaltigen Kupfererzen bereitet, und krystallisirt in blauen rhombischen Prismen (Léfort)[1].

Schwefelsaures Kupferoxyd-Zinkoxyd-Ammoniumoxyd, $[CuO.SO_3 + ZnO.SO_3 + 2(NH_4O.SO_3) + 12\,HO]$, und schwefelsaures Kupferoxyd-Zinkoxyd-Kali, $[CuO.SO_3 + ZnO.SO_3 + 2(KO.SO_3) + 12\,HO]$, werden durch Zusammenbringen der betreffenden Kupfer- und Zinkdoppelsalze erhalten, und bilden prächtig blaue, grosse Tafeln und Prismen (Vohl).

Schwefelsaures Kupferoxyd-Zinkoxyd-Magnesia-Ammoniumoxyd, $[CuO.SO_3 + ZnO.SO_3 + MgO.SO_3 + 3(NH_4O.SO_3) + 18\,HO]$, und schwefelsaures Kupferoxyd-Zinkoxyd-Magnesia-Kali, $[CuO.SO_3 + ZnO.SO_3 + MgO.SO_3 + 3(KO.SO_3) + 18\,HO]$, krystallisiren aus einer heissen Lösung der betreffenden beiden gepaarten Doppelsalze beim Erkalten in grossen hellblauen, schiefen rhombischen Tafeln und Prismen. Die Krystalle verlieren bei 150° C. sämmtliches Wasser und schmelzen noch unter Glühhitze zu einem gelblich grünen Liquidum, welches zu einer anfangs smaragdgrünen, zuletzt weissen Salzmasse erstarrt, deren wässerige Lösung beim Verdunsten das ursprüngliche Salz wieder giebt (Vohl).

Schwefelsaures Kupferoxydul, $Cu_2O.SO_3$, ist, nach Berzelius, das schwarze Pulver, welches beim Auflösen von Kupfer in concentrirter Schwefelsäure ungelöst zurückbleibt und sich in Salpetersäure unter Entwickelung von Stickoxydgas auflöst.

Schwefelsaures Lanthanoxyd, $LaO.SO_3 + 3\,HO$. Zur Darstellung desselben schliesst man den gepulverten Cerit mit concentrirter Schwefelsäure auf und verfährt, wie in dem Artikel „Schwefelsaures Didymoxyd" (S. 523) angegeben ist. Zur Trennung des schwefelsauren Lanthanoxydes vom schwefelsauren Didymoxyd wird das Gemenge der beiden neutralen wasserfreien Salze nach und nach in das sechsfache Gewicht kalt gehaltenen Wassers eingetragen. Erwärmt man hierauf die Lösung auf 40° C., so setzen sich daraus hell amethystfarbige Krystalle von schwefelsaurem Lanthanoxyd ab, welche durch öftere Wiederholung derselben Operation zuletzt farblos und rein erhalten werden. Das Salz krystallisirt, nach Mosander und Marignac, in kleinen, farblosen sechsseitigen Säulen mit der sechsseitigen Pyramide, welche schon in gelinder Wärme ihr Krystallwasser verlieren. Die Krystalle lösen sich sehr langsam in Wasser, und im Allgemeinen leichter in kaltem, als in heissem Wasser. Das wasserfreie Salz, die trockene Salzmasse, wie sie nach dem Auflösen des Lanthanoxyds in Schwefelsäure, Eindampfen und Erhitzen zurückbleibt, löst sich in weniger als 6 Thln. Wasser, wenn man dieselbe als feines Pulver unter beständigem Umrühren in Wasser von 3° C. einträgt, dessen Temperatur nicht über 13° C. sich steigern darf. Wird diese Lösung erhitzt, so scheiden sich schon unter 30° C. Krystallgruppen des Salzes aus; ist die Krystallisation einmal eingeleitet, so kann sie selbst durch starkes Abkühlen nicht mehr verhindert werden, weiter fort zu schreiten. In starker Glühhitze verliert das Salz die Hälfte der Säure, indem ein un-

[1]) Compt. rend. T. XXVI, p. 185.

lösliches basisches Salz zurückbleibt. — Mit schwefelsaurem Kali bildet es ein farbloses Doppelsalz.

Schwefelsaures Lanthanoxyd-Ammoniumoxyd, $3\,(LaO.SO_3) + NH_4O.SO_3 + 8\,HO$, wird, nach Marignac, in kleinen farblosen, in Wasser wenig löslichen monoklinometrischen Krystallen erhalten, wenn man eine verdünnte, mit überschüssigem schwefelsaurem Ammoniumoxyd versetzte Lösung von schwefelsaurem Lanthanoxyd der langsamen Verdunstung überlässt.

Schwefelsaures Lithion, $LiO.SO_3 + HO$. Man stellt dieses Salz, nach Fuchs, am besten aus dem Triphyllin dar, wenn man 8 Thle. dieses Minerals fein gepulvert mit 6 Thln. Wasser anrührt, darauf $3^1/_3$ Thle. Salpetersäure von 1,20 specif. Gewicht und $1^1/_4$ Thle. concentrirte Schwefelsäure hinzusetzt. Die ganz zur Trockne abgedampfte Masse wird mit Wasser ausgezogen, die Lösung mit Ammoniak und Schwefelammonium, dann mit oxalsaurem Ammoniak gefällt, das Filtrat zur Trockne verdampft und geglüht. Aus der wässerigen Lösung des Rückstandes krystallisirt das Salz alsdann aus. Man kann dasselbe aber auch durch Zersetzung des kohlensauren Salzes oder Chlorlithiums mittelst Schwefeläure erhalten. Das schwefelsaure Lithion krystallisirt in platten Prismen oder Tafeln, mit 1 Aeq. Wasser, und löst sich in Wasser und Weingeist; es schmilzt leicht.

Schwefelsaures Lithion-Natron krystallisirt, nach Mitscherlich, in spitzen Rhomboëdern. — Das Kalidoppelsalz, $LiO.SO_3 + 2\,(KO.SO_3)$, krystallisirt hexagonal (Schabus).

Schwefelsaure Magnesia, schwefelsaure Talkerde, schwefelsaure Bittererde; wasserhaltend: Bittersalz, Englisches, Epsomer, Seidlitzer, Saidschützer Salz, *Sal amarum* s. *anglicum*, $MgO.SO_3.HO + 6\,aq$. Das Bittersalz wurde gegen Ende des 17. Jahrhunderts von England aus bekannt durch Nehemias Grew, welcher dasselbe aus der Epsomer Mineralquelle darstellte. Es führte damals die Namen: *Sal anglicum* oder *Sal catharticum*. Die schwefelsaure Magnesia ist ein in der Natur ziemlich verbreitetes Salz, welches theils in fester Form, als sogenanntes Haarsalz, meistens aber aufgelöst im Quell-, Fluss- und Meerwasser vorkommt. Es ist der wirksame Bestandtheil in den Bitterwässern, z. B. in Seidlitz, Saidschütz und Püllna in Böhmen, und in dem Mineralwasser von Epsom in England. Dieses Salz entsteht häufig in Folge einer Wechselzersetzung zwischen kohlensaurer Magnesia und Gyps; wenn nämlich eine Gypslösung längere Zeit mit einem magnesiahaltigen Kalksteine in Berührung ist, so entstehen stets schwefelsaure Magnesia, welche in Lösung geht, und unlöslicher kohlensaurer Kalk. In Saidschütz, Seidlitz und Püllna gewinnt man das Bittersalz so, dass man Gruben in den dort vorkommenden Mergel gräbt, in welchen sich Bitterwasser nach und nach ansammelt, in Folge der angegebenen wechselseitigen Zersetzung zwischen Gyps und kohlensaurer Magnesia. Man braucht ein solches Wasser nur in flachen Becken verdunsten zu lassen, um die schwefelsaure Magnesia daraus krystallisirt zu erhalten.

Bedeutende Mengen von Bittersalz werden jetzt aus der Mutterlauge (Bitterlauge) des Meerwassers und der Salzsoolen gewonnen. Man versetzt zu diesem Zwecke die chlormagnesiumhaltige Mutterlauge entweder geradezu mit Schwefelsäure, oder auch wohl mit Eisenvitriol, wobei dann schwefelsaure Magnesia und Eisenchlorür entstehen, welches

letztere beim weiteren Eindampfen gelöst bleibt, während das Bittersalz auskrystallisirt. Statt des Eisenvitriols wird auch wohl an manchen Orten schwefelsaures Natron genommen. Man kann auch aus den Soolen-Mutterlaugen oder aus dem Meerwasser, welches man in Teichen zurückhält, die Magnesia durch Kalkmilch ausfällen, den Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure lösen und zur Krystallisation verdampfen.

Bei dem jetzigen niedrigen Preise der Schwefelsäure ist es vielleicht vortheilhaft, das Bittersalz durch Behandlung des Magnesits oder Dolomits mit Schwefelsäure darzustellen; der im letzten Falle gleichzeitig hierbei gebildete Gyps lässt sich wegen seiner geringen Löslichkeit leicht entfernen. Man kann auch den Dolomit erst brennen, darauf den Kalk durch Holzessig lösen, um den essigsauren Kalk zu gewinnen, und die zurückbleibende Magnesia mit Schwefelsäure behandeln (Henry). Der Serpentin, eine Verbindung von Magnesiahydrat mit kieselsaurer Magnesia, kann auch als Material zur Gewinnung von Bittersalz verarbeitet werden, wie dies in der Nähe von Genua geschieht. Der dort vorkommende, Schwefelkies und Kupferkies als Einsprengung enthaltende Serpentin wird geröstet, dann längere Zeit zur Verwitterung der Luft ausgesetzt und ausgelaugt. Aus dieser Lauge entfernt man das Kupfer zuerst durch Eisen, oxydirt das Eisenoxydul durch Chlorgas, fällt das Eisenoxyd durch Kalk oder gebrannten Dolomit und bringt die geklärte Lauge zur Krystallisation.

Die schwefelsaure Magnesia krystallisirt aus einer heissen, mässig concentrirten Lösung beim Erkalten in grossen vierseitigen, rechtwinkeligen, rhombischen Prismen, welche 7 Aeq. Wasser enthalten und mit dem Eisenvitriol, schwefelsauren Zinkoxyd u. s. w. isomorph sind. Das gewöhnlich im Handel vorkommende Bittersalz stellt kleine nadelförmige Krystalle dar und ist aus einer sehr stark concentrirten Lauge durch rasche Krystallisation erhalten. Lässt man eine klare Lösung des Salzes, welche kochend 34° B. (= 1,3059 specif. Gewicht) zeigt, sehr langsam in Gefässen erkalten, welche mit schlechten Wärmeleitern umgeben sind, so kann die Temperatur bei gehöriger Ruhe auf + 10° C. erkalten, ohne dass die Krystallbildung anfängt; wird dieselbe alsdann durch irgend eine Erschütterung eingeleitet, so resultiren äusserst zarte, seideglänzende Nadeln. Selbst im ganz reinen Zustande zeigt das Bittersalz keine Neigung zum Verwittern, das gewöhnliche im Handel verkommende Salz wird durch anhängendes Chlormagnesium an der Luft gern feucht. 100 Thle. Wasser lösen bei 0° C. 53,8 Thle., bei mittlerer Temperatur aber 125 Thle. Bittersalz auf. Die Auflösung schmeckt unangenehm kühl, bitter und salzig und wird als Abführungsmittel gegeben; in Alkohol ist es unlöslich. Beim Erhitzen schmilzt das Salz in seinem Krystallwasser und verliert unter 150° C. 6 Aeq. desselben, während das letzte noch bei 200° C. zurückgehalten wird. Graham betrachtet dieses letzte Aequivalent Wasser als Constitutions- oder Halhydratwasser, welches durch verschiedene Salze vertreten werden kann. Das wasserfreie Salz ist eine weisse Masse, welche in der Glühhitze schmilzt und erst in sehr hoher Temperatur etwas Schwefelsäure verliert.

Concentrirt man eine Lösung von schwefelsaurer Magnesia so weit, bis sich eine Krystallhaut zeigt, und lässt sie an einem warmen Orte bei ungefähr 30° C. krystallisiren, so bilden sich kleine, von dem gewöhnlichen Bittersalze verschiedene Krystalle, welche nur 6 Aeq. Was-

ser enthalten. Erhitzt man die Krystalle des gewöhnlichen Bittersalzes bis auf 52° C., so werden sie plötzlich undurchsichtig und bröcklich, indem sich dieselben unter Verlust von 1 Aeq. Wasser in ein Aggregat von Krystallen desselben Salzes mit 6 Aeq. Wasser umsetzen (Mitscherlich). Lässt man das Salz aber bei mehreren Graden unter 0° krystallisiren, so erhält man dasselbe in grossen Krystallen mit 12 Aeq. Wasser, von welchen jedoch 5 Aeq. schon wieder austreten, sobald die Temperatur über 0° steigt (Fritzsche).

Wenn man concentrirte Lösungen von schwefelsaurer Magnesia noch kochend in sofort verschlossene Glasgefässe füllt, so bleiben sie in Folge einer Uebersättigung manchmal bei gewöhnlicher Temperatur monatelang flüssig, werden aber dann bei strengerer Kälte zu einer einzigen krystallinischen Masse. Bisweilen scheidet sich jedoch auch nach Wochen oder Monaten das Salz mit 6 Aeq. Wasser in trüben, milchweissen Prismen ab; manchmal scheidet sich aber auch in so zubereiteten und aufbewahrten Lösungen nach einiger Zeit ein Salz mit 7 Aeq. Wasser, aber von anderer Krystallform als die gewöhnliche schwefelsaure Magnesia mit 7 Aeq. Wasser, aus (Löwel). Letztere bezeichnet Löwel als a-Salz, während das erstere eine andere Modification, b, darstellt. Die Krystalle des Salzes b sind, bei gewöhnlicher Temperatur erhalten, dicke Rhomboëder oder rhombische Tafeln, bei niedrigerer Temperatur dagegen dünne rhombische Blättchen. Es ist weniger löslich als das Salz mit 6 Aeq. Wasser, aber löslicher als das Salz a. Wenn sich aus einer Lösung bereits Krystalle des Salzes b ausgeschieden haben, so erhält man bei Luftzutritt daraus sofort eine Menge Krystallnadeln des Salzes a; die Krystalle der b-Modification werden dabei undurchsichtig. Werden Krystalle des Salzes mit 6 Aeq. Wasser sammt ihrer Mutterlauge in verschlossenen Gefässen aufbewahrt, so verlieren dieselben bei Temperaturen zwischen 0° und 10° C. oft plötzlich ihre Durchsichtigkeit, und es findet auf ihrer Oberfläche eine Ausscheidung des Salzes b mit 7 Aeq. Wasser statt (Löwel).

Die *Magnesia sulfurica depurata*, welche man in den Apotheken durch Umkrystallisiren des gewöhnlichen Bittersalzes bereitet, muss farblos sein, und sich in Wasser vollständig lösen. Die Lösung muss neutral reagiren; eine saure Reaction kann die Folge einer Verunreinigung durch Zinkvitriol sein; sie darf in verdünnter Lösung durch Silberlösung nicht gefällt werden, sowie auch nicht durch oxalsaures Kali nach Zusatz von Salmiak. Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium und Blutlaugensalz dürfen darin weder eine Färbung noch eine Fällung hervorbringen. Das Magnesiasalz wird zuweilen durch klein krystallisirtes schwefelsaures Natron verfälscht; dies wird selbst wenn das erstere Salz mit letzterem gemengt ist, daran erkannt, dass beim Zusammenreiben des Salzes mit kohlensaurem Baryt und Wasser das Filtrat alkalisch reagirt, was bei reinem Magnesiasalz nicht der Fall ist. Platinchlorid giebt leicht die Gegenwart von Kalisalz an.

Die schwefelsaure Magnesia, wie sie an mehreren Orten Spaniens natürlich vorkommt, lässt sich, nach Ramon de Luna, anstatt der Schwefelsäure zur Zerlegung des Kochsalzes benutzen. Beim Erhitzen von 2 Thln. krystallisirter schwefelsaurer Magnesia und 1 Thl. Kochsalz zum Rothglühen findet die Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure statt, während der Rückstand hauptsächlich aus Magnesia und schwefelsaurem Natron besteht. — Ebenso kann man, nach Ramon de Luna,

durch Erhitzen eines Gemenges von Kochsalz, Braunstein und schwefelsaurer Magnesia Chlor bereiten.

Ein saures Salz, $MgO . SO_3 + HO . SO_3$, entsteht beim Auflösen von wasserfreier schwefelsaurer Magnesia in heisser concentrirter Schwefelsäure. Aus der vollständig gesättigten syrupdicken Lösung scheidet sich dasselbe beim Erkalten in glänzenden, verschoben-sechsseitigen Tafeln aus, welche indessen mit grösster Begierde Wasser anziehen und dabei wieder zersetzt werden (H. Schiff)[1]).

Die gepaarten Doppelsalze der Magnesiagruppe werden erhalten durch Vermischen der betreffenden wässerigen Lösungen der Bildungssalze und freiwilliges Verdunsten der gemischten Lösung. Sie sind alle isomorph unter einander, indem dieselben ganz gleiche Krystallform mit den betreffenden Bildungssalzen zeigen. Was ihre chemische Constitution betrifft, so sind diese Verbindungen nicht als gewöhnliche Doppelsalze zu betrachten, worin 1 Aeq. Wasser des schwefelsauren Metalloxydes durch 1 Aeq. schwefelsaures Salz substituirt ist, und welche demnach nur 6 Aeq. Wasser enthalten; diese neuen Salze dagegen sind entstanden, ohne dass Wasser ein- oder ausgetreten ist, und ihr Wassergehalt ist gleich der Summe der Wasseräquivalente der Bildungssalze. Zur Unterscheidung von den eigentlichen Doppelsalzen nennt sie Vohl deshalb gepaarte Salze.

Durch eine solche Paarung zweier einfacher schwefelsaurer Salze der Magnesiagruppe entstehen die einfach-gepaarten Salze, welche 14 Aeq. Wasser enthalten; z. B.: $MgO.SO_3 + FeO.SO_3 + 14\,HO$. Werden nun diese einfachen gepaarten Salze mit schwefelsaurem Alkali zusammengebracht, so treten 2 Aeq. des letzteren an die Stelle von 2 Aeq. Wasser (Constitutionswasser) und man erhält die gepaarten Doppelsalze der Magnesiagruppe mit 12 Aeq. Wasser. Z. B. $[(MgO.SO_3 + KO.SO_3) + (FeO.SO_3 + KO.SO_3)] + 12\,HO$, oder kürzer: $[MgO.SO_3 + FeO.SO_3 + 2\,(KO.SO_3)] + 12\,HO$. Bringt man zu einem solchen gepaarten Doppelsalze 1 Aeq. eines einfachen Doppelsalzes derselben Gruppe und mit demselben Alkali, so erhält man beim freiwilligen Verdunsten der wässerigen Lösung ein Tripeldoppelsalz der Magnesiagruppe, von gleicher Krystallform der Bildungssalze und einem Wassergehalt gleich der Summe der Wasseratome der Bildungssalze. Z. B.: $[(MgO.SO_3 + KO.SO_3) + (FeO.SO_3 + KO.SO_3) + (ZnO.SO_3 + KO.SO_3)] + 18\,HO$, oder: $[MgO.SO_3 + FeO.SO_3 + ZnO.SO_3 + 3\,(KO.SO_3)] + 18\,HO$. Werden endlich zwei gepaarte Doppelsalze im Verhältniss ihrer Atomgewichte in Wasser gelöst und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen, so entstehen die doppelt-gepaarten Doppelsalze der Magnesiagruppe, welche die Krystallform der Bildungssalze und 24 Aeq. Wasser haben. Z. B.: $[(MgO.SO_3 + FeO.SO_3 + 2\,(KO.SO_3) + (ZnO.SO_3 + CuO.SO_3 + 2\,(KO.SO_3)] + 24\,HO$, oder: $[MgO.SO_3 + FeO.SO_3 + ZnO.SO_3 + CuO.SO_3 + 4\,(KO.SO_3)] + 24\,HO$.

Schwefelsaures Magnesia-Ammoniumoxyd, $MgO.SO_3 + NH_4O.SO_3 + 6\,HO$, wird erhalten wie das Kalidoppelsalz, mit welchem es auch in der Krystallform übereinstimmt.

Schwefelsaures Magnesia-Eisenoxydul-Ammoniumoxyd,

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVI, S. 115; Jahresber. v. Kopp u. Will f. 1858, S. 128.

[$MgO.SO_3 + FeO.SO_3 + 2(NH_4O.SO_3) + 12HO$], und schwefelsaures Magnesia-Eisenoxydul-Kali, [$MgO.SO_3 + FeO.SO_3 + 2(KO.SO_3) + 12HO$], krystallisiren in grünlichen, grossen, schiefen rhombischen Säulen und Tafeln, welche sich an der Luft gelb färben (Vohl).

Schwefelsaures Magnesia-Kali, $MgO.SO_3 + KO.SO_3 + 6HO$. Dieses Doppelsalz wird als Nebenproduct bei der Kochsalzgewinnung aus den Mutterlaugen der Salzsoolen und des Meerwassers erhalten; sobald nämlich die Mutterlauge durch eine passende Concentration auf eine Dichtigkeit von 34⁰ B. gekommen ist, scheidet sich dasselbe in ziemlich grossen und harten Krystallen aus, welche durch Umkrystallisiren leicht gereinigt werden. Es wird auch stets erhalten durch Auflösen gleicher Aequivalente der Componenten und Krystallisation durch Abkühlen oder Verdampfung. Nach Gorup-Besanez ist es in beträchtlicher Menge in der Mutterlauge der Kissinger Salzsoole enthalten. Die Krystalle sind schiefe rhombische Säulen, weniger leicht löslich als das Bittersalz.

Schwefelsaures Magnesia-Natron, $MgO.SO_3 + NaO.SO_3 + 6HO$, schiesst in rhomboëdrischen Krystallen an bei der Fabrikation des Bittersalzes, bleibt an der Luft unverändert, knistert beim Erhitzen, und verliert sein Wasser ohne zu schmelzen. Das Salz löst sich in 3 Thln. kaltem Wasser. — Ein Doppelsalz mit 8 Aeq. Wasser findet sich, nach Muñozy Luna, in Form von Efflorescenzen auf dem im Sommer ausgetrockneten Boden zahlreicher Seen in der Provinz Toledo, zwischen Madrid und dem Mittelländischen Meere. Es bildet grosse, durchsichtige, regelmässige, prismatische Krystalle.

Schwefelsaures Magnesia-Zinkoxyd-Ammoniumoxyd, [$MgO.SO_3 + ZnO.SO_3 + 2(NH_4O.SO_3) + 12HO$], und schwefelsaures Magnesia-Zinkoxyd-Kali, [$MgO.SO_3 + ZnO.SO_3 + 2(KO.SO_3) + 12HO$]; diese Salze sind im Aeusseren von den einfachen Doppelsalzen nicht zu unterscheiden (Vohl).

Schwefelsaures Manganoxyd: $Mn_2O_3 . 3SO_3$. Bisher war das schwefelsaure Manganoxyd nur als eine dunkelrothe Lösung bekannt; in neuster Zeit haben wir genauere Angaben über Darstellung und Zusammensetzung dieses Salzes von Carius[1]). Zur Darstellung desselben bereitet man, nach Carius, zunächst Mangansuperoxyd durch Einleiten von Chlorgas in reines kohlensaures Manganoxydul, welches in einer Lösung von kohlensaurem Natron suspendirt ist. Dieses zerreibt man nach dem völligen Trocknen auf das Feinste mit concentrirter Schwefelsäure zu einem dünnen Brei. Hierauf erwärmt man die schwarze Masse in einem Oelbade ganz allmälig. Sobald die Temperatur von 110⁰ C. erreicht ist, hört die Sauerstoffentwickelung plötzlich auf, die bis dahin dünnflüssige Masse nimmt eine dicke breiartige Beschaffenheit und eine grauviolette Farbe an, welche bei weiterem Erwärmen auf 115⁰ bis 118⁰ C. dunkler und bei 138⁰ C. tiefdunkelgrün wird, während die Masse wieder eine dünnflüssige Beschaffenheit annimmt. Um diese grüne Verbindung rein zu erhalten, wird die Masse noch heiss auf einen erwärmten Bimsstein zur Einsaugung der Schwefelsäure gebracht, hierauf in höherer Temperatur in einem porcellanenen Mörser mit viel concentrirter reiner Salpetersäure angerieben, letztere durch eine Bimssteinplatte

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVIII, S. 54.

wieder aufgesogen, und diese Behandlung 6- bis 8mal wiederholt. Alsdann wird die Masse in einer Porcellanschale so lange bei 130° C. erwärmt, bis alle Salpetersäure ausgetrieben ist und die rückständige feinpulverige grüne Verbindung rasch in sorgfältig getrocknete Gefässe gefüllt (Carius).

Das so dargestellte reine schwefelsaure Manganoxyd ist ein tiefdunkelgrünes Pulver, welches selbst unter dem Mikroskope keine Spur von Krystallisation zeigt. Mit Schwefelsäure gemengt, lässt es sich bis zum Siedepunkte des letzteren erhitzen, ohne Zersetzung zu erleiden. Beim Kochen der Schwefelsäure löst es sich allmälig unter Sauerstoffentwickelung als schwefelsaures Manganoxydul auf. Für sich kann es bis 160° C. erhitzt werden, ohne sich zu zersetzen; in höherer Temperatur jedoch verwandelt es sich allmälig, beim Glühen rasch in schwefelsaures Manganoxydul. Das reine Salz ist in concentrirter Schwefelsäure so gut wie unlöslich und ertheilt derselben nur eine blassviolette Farbe. Ebenso wenig löst es sich in concentrirter Salpetersäure; erhitzt man es damit auf 100° C., so färbt es sich braun, und nimmt erst, wenn die Salpetersäure bei möglichst niedriger Temperatur verdampft ist, die grüne Farbe wieder an. In concentrirter Chlorwasserstoffsäure löst es sich mit brauner Farbe auf, und diese Lösung entwickelt erst beim Erwärmen Chlorgas bis zur vollständigen Reduction des Oxydes zu Oxydul. Das Salz zieht sehr begierig Feuchtigkeit aus der Luft an, weshalb man es nur in zugeschmolzenen Röhren längere Zeit aufbewahren kann. Kleine Mengen des Salzes zerfliessen augenblicklich zu einer violetten, klaren und zähen Lösung, welche sich jedoch ebenso rasch trübt in Folge der Ausscheidung von Manganoxydhydrat. Durch Wasser wird das Salz sofort zersetzt, ebenso durch verdünnte Säuren. — Durch Behandlung des Salzes mit einer grossen Menge Schwefelsäurehydrat und wenig Wasser verwandelt sich dasselbe in basisch schwefelsaures Manganoxyd von rothbrauner Farbe. Gegen organische Substanzen verhält sich das schwefelsaure Manganoxyd wie ein Gemisch von Manganoxyd und Schwefelsäure; nur ist die Einwirkung noch weit heftiger (Carius).

Schwefelsaures Manganoxyd-Ammoniumoxyd, Ammoniak-Manganalaun, $Mn_2O_3 . SO_3 + NH_4O . SO_3 + 24 HO$, wird wie der Kali-Manganalaun dargestellt, und ist im Aeussern nicht von demselben zu unterscheiden.

Schwefelsaures Manganoxyd-Kali, Kali-Manganalaun, $Mn_2O_3 . 3SO_3 + KO . SO_3 + 24 HO$, von Mitscherlich dargestellt. Man erhält diese Verbindung, wenn man die concentrirte rothe Lösung von schwefelsaurem Manganoxyd mit einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali vermischt und bei gelinder Temperatur zur Syrupsconsistenz abdampft. Beim Erkalten krystallisirt der Manganalaun in dunkelvioletten Octaëdern aus. Durch Wasser wird derselbe wieder in seine näheren Bestandtheile zerlegt.

Schwefelsaures Manganoxydul, $MnO . SO_3 + HO + 6 aq.$, findet sich bisweilen in dem natürlich vorkommenden Eisen- und Zinkvitriol. Man stellt dasselbe dar durch Auflösen von kohlensaurem Manganoxydul in verdünnter Schwefelsäure, oder durch Erhitzen irgend eines Manganoxyds mit concentrirter Schwefelsäure. Gewöhnlich erhitzt man einen Ueberschuss von Braunstein mit concentrirter Schwefelsäure, bis die Sauerstoffentwickelung aufgehört hat und die Masse trocken

geworden ist. Durch starkes Glühen derselben wird das verunreinigende Eisensalz zerstört, und man erhält durch Auslaugen mit Wasser reines eisenfreies Salz. — Man kann auch so verfahren, dass man gleiche Gewichtstheile krystallisirten Eisenvitriols und Braunsteins innig mengt, das Gemenge austrocknet und glüht, wobei die Schwefelsäure des Eisenvitriols auf den Braunstein wirkt; hierauf zieht man den Rückstand mit Wasser aus. Ein in England gebräuchliches Verfahren besteht darin, dass man Braunstein mit ungefähr $^1/_{10}$ seines Gewichts Steinkohlenpulver in einer Leuchtgasretorte glüht, das so gebildete Manganoxydul in Schwefelsäure löst, indem man zuletzt etwas Chlorwasserstoffsäure zufügt. Hierauf wird zur Trockne abgedampft, der Rückstand geglüht, und durch Wasser das reine schwefelsaure Manganoxydul ausgezogen.

Zur Darstellung von reinem schwefelsaurem Manganoxydul werden, nach Brunner, 100 Thle. feingepulverter Braunstein mit 40 Thln. Schwefel und 10 Thln. Holzkohlenpulver in einem hessischen Tiegel etwa 2 Stunden lang einer mässigen Glühhitze ausgesetzt, die zerriebene Masse mit etwas verdünnter Schwefelsäure in der Wärme behandelt, bis auf Zusatz einer neuen Menge Säure keine Schwefelwasserstoffentwickelung mehr stattfindet. Hierauf nimmt man die breiartige Masse heraus, verdampft die Flüssigkeit zur Trockne und setzt zur Oxydation des Eisens etwas Salpetersäure oder chlorsaures Kali hinzu. Nachdem die gelbe Salzmasse schwach geglüht worden ist, wird sie mit Wasser behandelt, dieser Auszug alsdann mehrere Tage lang mit etwas gepulvertem kohlensaurem Kalk zur vollständigen Entfernung des Eisens stehen gelassen und nach Wegnahme des beim Concentriren der filtrirten Lösung sich ausscheidenden schwefelsauren Kalkes zur Krystallisation gebracht.

Die auf die eine oder andere Weise erhaltene Lösung dieses Salzes giebt, wiewohl schwierig, beim Verdampfen und Stehenlassen Krystalle; die unterhalb + 6° C. entstehenden enthalten 7 Aeq. Wasser und sind dem Eisenvitriol isomorph, während diejenigen, welche zwischen + 7° und 20° C. sich bilden, 5 Aeq. Wasser enthalten und die Form des Kupfervitriols zeigen. Das Salz mit 7 Aeq. Wasser schmilzt bei 18° C.; dampft man diese Flüssigkeit etwas weiter ab, so scheidet sich ein Salz mit 2 Aeq. Wasser ab. Das erstere Salz verwittert, nach Brandes, in trockener Luft bei einer Temperatur von 10° bis 12° C. und verwandelt sich dabei in ein Salz mit 6 Aeq. Wasser, welches letztere bei 18° C. abermals 2 Aeq. Wasser verliert. Lässt man das schwefelsaure Manganoxydul mit 7 Aeq. Wasser einige Tage, mit absolutem Alkokol übergossen, bei einer Temperatur von + 10° C. stehen, so resultirt ein Pulver mit 5 Aeq. Wasser, beträgt aber die Temperatur 20° C., so enthält dasselbe nur 4 Aeq. Wasser (Brandes). Bei einer Temperatur zwischen 20° und 30° C. erhält man aus einer Lösung des schwefelsauren Manganoxyduls Krystalle mit 4 Aeq. Wasser, gerade rhombische Säulen darstellend (Mitscherlich); nach Marignac gehören die Krystalle dem klinorhombischen Systeme an. Dieses letztere verliert bei 115° C. 3 Aeq. Wasser, hält aber das letzte Aequivalent noch bei 200° C. zurück. Nach Kühn scheidet sich beim Eindampfen einer stark sauren und concentrirten Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul ein körniges Salz aus, welches nur 1 Aeq. Wasser enthält. Von allen diesen wasserhaltigen Salzen ist das mit 4 Aeq. Wasser das am häufig-

sten vorkommende. Die Krystalle des schwefelsauren Manganoxyduls sind farblos oder schwach amethystroth, vielleicht von einem Gehalt an Oxydsalz herrührend. — Das wasserfreie Salz löst sich, nach Brandes, in 2 Thln. Wasser von 15⁰ C. und in 1 Thl. von 50⁰ C., in heisserem Wasser aber in geringerer Menge; in Alkohol ist es unlöslich.

Schwefelsaures Manganoxydul-Ammoniumoxyd, $MnO.SO_3 + NH_4O.SO_3 + 6HO$; Darstellung und Eigenschaften wie bei dem Kalidoppelsalz; es zerfliesst an feuchter Luft.

Schwefelsaures Manganoxydul-Eisenoxydul-Ammoniumoxyd, $[MnO.SO_3 + FeO.SO_3 + 2(NH_4O.SO_3)\ 12HO]$, und schwefelsaures Manganoxydul-Eisenoxydul-Kali, $[MnO.SO_3 + FeO.SO_3 + 2(KO.SO_3) + 12HO]$, krystallisiren in grossen, fast farblosen Tafeln und Prismen, mit einem schwachen Stich ins Grüne, sind ziemlich leicht löslich in Wasser und oxydiren sich höher an der Luft (Vohl).

Schwefelsaures Manganoxydul-Kali, $MnO.SO_3 + KO.SO_3 + 6HO$. Wird erhalten durch Vermischen der Lösungen beider Salze und Abdampfen zur Krystallisation. Die Krystalle sind farblos. Nach Pierre besteht auch ein Salz mit 4 Aeq. Wasser. — Marignac erhielt aus einer Lösung äquivalenter Mengen von schwefelsaurem Manganoxydul und schwefelsaurem Kali weder durch Verdunsten im Vacuum bei 10⁰ bis 12⁰ C., noch beim Abkühlen der bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung auf 0⁰ ein Salz mit 6 Aeq. Wasser, sondern stets monoklinometrische Krystalle des Salzes $MnO.SO_3 + KO.SO_3 + 4HO$. Lässt man die Temperatur bei der Krystallisation auf 40⁰ bis 50⁰ C. stehen, so erhält man blassrothe luftbeständige klinorhomboïdische Krystalle eines Doppelsalzes mit 1 Aeq. Wasser.

Schwefelsaures Manganoxydul-Magnesia-Ammoniumoxyd, $[MnO.SO_3 + MgO.SO_3 + 2(NH_4O.SO_3) + 12HO]$, und schwefelsaures Manganoxydul-Magnesia-Kali, $[MnO.SO_3 + MgO.SO_3\ 3(KO.SO_3) + 12HO]$, durch Vermischen der betreffenden Bildungssalze erhalten; sie krystallisiren in farblosen, bisweilen scharlachrothen grossen Tafeln und Prismen (Vohl).

Schwefelsaures Manganoxydul-Natron, $MnO.SO_3 + NaO.SO_3 + 2HO$, entsteht, nach Arrot, beim Verdunsten einer gemischten Lösung von gleichen Aequivalenten beider Salze bei 55⁰ C. Das Doppelsalz ist luftbeständig und verträgt eine Temperatur von 100⁰ C., ohne zersetzt zu werden. Bei gewöhnlicher Temperatur krystallisiren aus der Lösung die Salze einzeln aus. — Nach Marignac erhält man beim freiwilligen Verdunsten der gemischten Lösungen von schwefelsaurem Manganoxydul und schwefelsaurem Natron hell rosenrothe monoklinometrische Krystalle des Doppelsalzes mit 4 Aeq. Wasser; während bei 40⁰ bis 50⁰ C. ein Doppelsalz mit 2 Aeq. Wasser auskrystallisirt, welches mit dem entsprechenden Kalidoppelsalz isomorph ist.

Schwefelsaures Manganoxydul-Zinkoxyd-Ammoniumoxyd, $[MnO.SO_3 + ZnO.SO_3 + 2(NH_4O.SO_3) + 12HO]$, und schwefelsaures Manganoxydul-Zinkoxyd-Kali, $[MnO.SO_3 + ZnO.SO_3 + 2(KO.SO_3) + 12HO]$. Diese Salze krystallisiren in grossen, wasserhellen, schiefen, rhombischen Tafeln und Säulen (Vohl).

Schwefelsaures Methyloxyd: $C_2H_3O.SO_3$. Von Dumas und Péligot entdeckt. Die Verbindung bildet sich beim Zusammen-

bringen von wasserfreier Schwefelsäure mit Methyloxydgas. Zur Darstellung destillirt man eine Mischung von 1 Thl. Holzgeist und 8 bis 10 Thln. concentrirter Schwefelsäure. Gleich beim Beginn der Destillation geht das schwefelsaure Methyloxyd als schwere ölartige Flüssigkeit über, gemengt mit einem dünnflüssigeren Liquidum. Diese saure Mischung muss fortwährend in gelindem Sieden erhalten werden, und zuletzt kann man die Destillation beschleunigen. Die Menge des erhaltenen schwefelsauren Methyloxyds ist etwa der des angewandten Holzgeistes gleich. Um es von der mit übergegangenen Flüssigkeit zu trennen, braucht man diese nur abzugiessen. Durch Schütteln mit Wasser und Chlorcalcium und mehrmalige Rectification über wasserfreien schwefelsauren Baryt wird dasselbe gereinigt. Um die letzten Spuren von schwefliger Säure und Holzgeist daraus zu entfernen, ist es zweckmässig, das Product noch eine Zeit lang im Vacuum über Schwefelsäure und Aetzkali stehen zu lassen.

Das reine schwefelsaure Methyloxyd ist ein farbloses, ölartiges, mit Wasser nicht mischbares Liquidum von knoblauchartigem Geruch. Es hat ein specif. Gewicht von 1,324 bei 22°C., siedet bei 188°C. und destillirt unverändert über; seine Dampfdichte beträgt 4,565 (Dumas und Péligot). Durch siedendes Wasser wird dasselbe zersetzt in Methyloxydschwefelsäure und Holzgeist. Wasserfreier Baryt ist ohne Einwirkung, während wasserhaltiger Baryt und wässerige Kalilauge dasselbe sehr schnell unter Wärmeentwickelung in methyloxydschwefelsaures Salz und Holzgeist zerlegen. Das schwefelsaure Methyloxyd absorbirt Ammoniakgas unter starker Erhitzung; auch mit Ammoniakflüssigkeit erhitzt es sich sehr stark und bildet damit ein in Wasser lösliches Salz, welches beim Abdampfen im Vacuum in sehr schönen, breiten durchsichtigen Blättern anschiesst, welche äusserst zerfliesslich sind. Ihre Zusammensetzung ist unbekannt.

Schwefelsaures Molybdänoxyd, $MoO_2 . 2SO_3$, wird erhalten durch Auflösen des Oxydhydrats in Schwefelsäure, sowie auch durch Zersetzung des Molybdänchlorids mittelst Schwefelsäure. Die Auflösung ist roth, das trockene Salz aber schwarz. Geschieht das Abdampfen bei zu hoher Temperatur, so nimmt das Salz leicht eine blaue Farbe an (Berzelius).

Schwefelsaures Molybdänoxydul, $MoO . SO_3$, wird durch Auflösen des Oxydulhydrats in Schwefelsäure dargestellt; die Lösung ist fast schwarz. Reibt man das trockene Hydrat mit concentrirter Schwefelsäure zusammen, so erhält man eine pechschwarze zähe Verbindung, welche bei hinreichender Menge des Oxyduls neutrales Salz ist. Durch Wasser wird diese Verbindung zersetzt in unlösliches basisches und lösliches saures Salz (Berzelius).

Schwefelsaure Molybdänsäure, $MoO_3 . 3SO_3 + 2HO$, bildet, nach Berzelius, eine gelbe Auflösung, welche zu einer citrongelben Masse eintrocknet. Nach Anderson erhält man die Verbindung in Krystallen, wenn man molybdänsauren Baryt durch überschüssige Schwefelsäure zersetzt und die filtrirte Lösung im Exsiccator verdunstet. Die Verbindung zerfliesst an der Luft. Kocht man die Lösung mit einem Ueberschusse von Molybdänsäure, so trübt sich die Flüssigkeit, gelatinirt beim Erkalten und setzt einen hellgelben, flockigen Körper ab, den man als eine basische Verbindung betrachten kann und welcher sich in Wasser etwas löst, in Alkohol aber unlöslich ist (Berzelius).

Schwefelsaures Natron, neutrales, $NaO.SO_3$, wasserhaltend gewöhnlich $NaO.SO_3 + 10$ aq. als Glaubersalz, Wundersalz, *Sal mirabile Glauberi*, *Natrum sulphuricum crystallisatum*, bezeichnet. Wurde zuerst von Glauber 1658 entdeckt und beschrieben, welcher dasselbe darstellte aus dem bei der Bereitung der Salzsäure aus Kochsalz und Schwefelsäure bleibenden Rückstande.

Das schwefelsaure Natron findet sich ziemlich häufig in der Natur, z. B. im wasserfeien Zustande als Thénardit, in geraden rhombischen Säulen krystallisirend, wasserhaltig als Glaubersalz, in nadelförmigen Krystallen des klinorhombischen Systems, oder auch als krustenartiger Ueberzug, oder in Efflorescenzen, vorzugsweise eingesprengt in Gyps und Mergel verschiedener Steinsalzlagerstätten, sowie auch in Verbindung mit schwefelsaurem Kalk als Brongniartin oder Glauberit (2. Aufl. Bd. II, Abth. 2, S. 498.) Es kommt ferner in bedeutender Menge in dem Wasser einiger Seen Russlands, in vielen Mineralwässern, so in dem Karlsbader und Püllnaer Wasser, vor, und kann als Bestandtheil der meisten Soolen und des Meerwassers angesehen werden.

Das schwefelsaure Natron wird ausserdem bei vielen technischen Operationen als Nebenproduct gewonnen, so bei der Salzsäurefabrikation aus Kochsalz und Schwefelsäure, bei der Darstellung der Salpetersäure aus Chilisalpeter und Schwefelsäure, bei der Salmiakbereitung aus schwefelsaurem Ammoniak und Kochsalz, bei der Darstellung von *Magnesia alba* aus Bittersalz und Soda; bedeutende Mengen dieses Salzes erhält man aus dem Pfannenstein und aus der Mutterlauge der Salinen und des Meerwassers bei der Kochsalzgewinnung. Der Pfannenstein, welcher häufig im Wesentlichen ein Gemenge von Kochsalz und dem wasserfreien Doppelsalze von schwefelsaurem Kalk und schwefelsaurem Natron ist, wird mit Wasser ausgelaugt, wobei das Glaubersalz in Lösung geht, die nicht gesättigten Lösungen giesst man auf neuen Pfannenstein, die gesättigten dagegen in grosse Behälter, in welchen das Salz im Winter auskrystallisirt. Aus der Mutterlauge der Salinen und des Meerwassers gewinnt man das Glaubersalz durch fractionirte Krystallisation, indem dasselbe bei Frostkälte während des Winters auskrystallisirt. Das schwefelsaure Natron ist zum Theil schon als solches in den Mutterlaugen enthalten, zum Theil bildet es sich auch erst durch Wechselzersetzung des darin vorkommenden Bittersalzes und Kochsalzes, so dass nachher die Mutterlauge von dem Glaubersalz hauptsächlich Chlormagnesium enthält. Das rohe Salz wird in Wasser von 33° C. gelöst und schiesst aus der Lösung beim Erkalten in grossen, ziemlich reinen Krystallen an. — Das Salz wird ferner durch Zerlegung des Eisenvitriols mittelst Kochsalzes erhalten; wenn man eine gemischte Lösung beider Salze einer Winterkälte aussetzt, so krystallisirt daraus Glaubersalz. Ebenso kann man Schwefelkies oder Eisenvitriol und Kochsalz zusammen in einem Flammofen erhitzen und erhält gleichfalls schwefelsaures Natron, indem theils Eisenchlorid sich verflüchtigt, theils Eisenoxyd zurückbleibt und Chlorwasserstoffsäure entweicht. — Zu Fahlun gewinnt man das Glaubersalz aus dem Grubenwasser sowie aus der Mutterlauge bei der Eisenvitriolfabrikation, indem man sie mit der nöthigen Menge Kochsalz versetzt, zur Trockne abdampft und glüht, und den Rückstand in heissem Wasser löst. — In neuerer Zeit wird die bei weitem grösste Menge dieses Salzes für die Sodafabrikation durch Erhitzen von Koch-

salz und Schwefelsäure in Flammöfen dargestellt (s. Sodafabrikation).

Das schwefelsaure Natron krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit 10 Aeq. Krystallwasser in grossen, farblosen, sehr häufig gestreiften klinorhombischen Säulen, welche an der Luft leicht verwittern (*Natrum sulphur. dilapsum*), bei 33° C. in ihrem Krystallwasser zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen und unter 100° C. alles Krystallwasser vollständig verlieren. Das Salz schmeckt kühlend bitter und wird als Abführungsmittel angewandt. 100 Thle. Wasser lösen bei 0° C. 12 Thle., bei 18° C. 48 Thle., bei 25° C. 100 Thle., bei 33° C. 322,6 Thle., bei 50° C. 263 Thle. (Gay-Lussac) und bei 100° C. 244 Thle. krystallisirtes Salz (Brandes und Firnhaber). Erhitzt man eine bei 33° bis 40° C. gesättigte Lösung von Glaubersalz stärker, so scheidet sich wasserfreies schwefelsaures Natron in Rhombenoctaëdern daraus ab. Dasselbe wird auch erhalten, wenn man das in seinem Krystallwasser geschmolzene Glaubersalz stärker erhitzt. Lässt man eine gesättigte Lösung von Glaubersalz unter Luftabschluss oder bei vollständiger Ruhe erkalten, so bleibt dieselbe übersättigt und krystallisirt nicht. Unterhalb 12° C. jedoch scheiden sich unter Umständen Krystalle mit 7 Aeq. Wasser ab, welche weit härter sind als die mit 10 Aeq. Erhöht man aber alsdann die Temperatur wieder über 15° C., oder berührt man nur die Krystalle, so werden sie unter beträchtlicher Temperaturerhöhung milchweiss, indem sie sich in ein Gemenge von wasserfreiem Salze und gewöhnlichem Glaubersalze verwandeln (Ziz, Faraday, Löwel).

Das schwefelsaure Natron kann, nach Löwel[1]), in dreierlei Zuständen in Wasser gelöst sein: als wasserfreies Salz, oder als gewöhnliches Glaubersalz mit 10 Aeq., und als Salz mit 7 Aeq. Wasser. Erhitzt man Glaubersalzkrystalle bis zum Sieden der durch Schmelzen derselben entstehenden Flüssigkeit und verschliesst das Gefäss sogleich, so findet sich auf dem Boden ein krystallinisches Pulver von wasserfreiem Salze. Schüttelt man während des Erkaltens öfters um, so löst sich mehr und mehr von dem wasserfreien Salze auf, bis die Temperatur auf 18° C. gesunken ist. Bei weiterer Abkühlung scheiden sich alsdann auf dem noch ungelösten Reste Krystalle des Salzes $NaO . SO_3 + 7 HO$ ab, und es findet unterhalb 18° C. eine allmälige aber vollständige Verwandlung des wasserfreien Salzes in das genannte Salz mit 7 Aeq. Wasser statt. Die Lösungen des wasserfreien schwefelsauren Natrons beharren als solche bei gewöhnlicher Temperatur nur in verschlossenen Gefässen; bei Berührung mit der Luft oder einem Glaubersalzkrystall scheiden sich daraus Krystalle von $NaO . SO_3 + 10 HO$ ab. Die Löslichkeit des wasserfreien Salzes vermindert sich mit der steigenden Temperatur (Löwel). — Die Löslichkeit des gewöhnlichen Glaubersalzes mit 10 Aeq. Wasser nimmt zu bis zu etwa 34° C., bei welcher Temperatur der Uebergang in wasserfreies Salz erfolgt. Bei 34° C. schmelzen die Krystalle mit 10 Aeq. Wasser allmälig in ihrem Krystallwasser. So lange nun die gesättigte Flüssigkeit noch mit einem grossen Ueberschusse unveränderter Krystalle in Berührung ist, zeigt sie den Salzgehalt, welcher einer bei 34° C. gesättigten Lösung von

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.], T. XLIX, p. 32; Jahresber. v. Liebig u. Kopp. 1856, S. 321.

$NaO . SO_3 + 10 HO$ zukommt; dies beträgt auf 100 Thle. Wasser 55,00 Thle. wasserfreies Salz. Setzt man aber das Schmelzen weiter fort, so beginnt die Ausscheidung von wasserfreiem Salz, und nachdem alle Krystalle geschmolzen sind, enthält die Lösung schliesslich auf 100 Thle. Wasser 49,53 wasserfreies Salz, ein Salzgehalt, welcher einer bei 34° C. gesättigten Lösung von wasserfreiem Salze entspricht. Das anscheinende Maximum der Löslichkeit des schwefelsauren Natrons bei 34° C. beruht also darauf, dass es unter gewöhnlichen Umständen sich in Wasser bis zu 34° C. als $NaO . SO_3 + 10 HO$ löst, dessen Löslichkeit mit steigender Temperatur zunimmt, über 34° C. aber als wasserfreies Salz, dessen Löslichkeit mit der Temperatur bis zu 103,7° C., dem Siedepunkt der gesättigten Lösung, abnimmt (Löwel).

Gesättigte Lösungen des Salzes $NaO . SO_3 + 7 HO$ erhält man, nach Löwel, für höhere Temperaturen, wenn man bei niedriger Temperatur von der die Krystalle bedeckenden Mutterlauge einen Theil wegnimmt und alsdann die Krystalle mit dem Reste der Flüssigkeit etwas weiter erwärmt. Wenn man eine Flüssigkeit, welche einen Ueberschuss von Krystallen dieses Salzes enthält, bis zu 27° C. erwärmt, so verhalten sich diese gerade so, wie die Krystalle mit 10 Aeq. Wasser bei 34° C., sie schmelzen, und aus der Flüssigkeit scheidet sich wasserfreies Salz ab (Löwel).

Folgende Tabelle enthält die Löslichkeitsverhältnisse für wasserfreies schwefelsaures Natron und für die beiden Salze mit 7 und 10 Aeq. Wasser; für die letzteren ist zugleich angegeben, wieviel wasserfreies Salz dem bei verschiedenen Temperaturen gelösten wasserhaltenden Salz entspricht. Auf 100 Thle. Wasser kommen in gesättigter Lösung:

Bei	Von				
	$NaO . SO_3$, wasserfr. Salz.	$NaO . SO_3 + 10 HO$, wasserhaltendes Salz	wasserfreies Salz.	$NaO . SO_3 + 7 HO$, wasserhaltendes Salz	wasserfreies Salz.
0°	—	12,16	5,02	44,84	19,62
10	—	23,04	9,00	78,90	30,49
15	—	35,96	13,20	105,79	37,43
18	53,25	48,41	16,80	124,59	41,63
20	52,76	58,35	19,40	140,01	44,73
25	51,53	98,48	28,00	188,46	52,94
26	51,31	109,81	30,00	202,61	54,97
30	50,37	184,09	40,00	—	—
33	49,71	323,13	50,76	—	—
34	49,53	412,22	55,00	—	—
40,15	48,78	—	—	—	—
50,40	46,82	—	—	—	—
59,79	45,42	—	—	—	—
70,61	44,35	—	—	—	—
84,42	42,96	—	—	—	—
103,17	42,65	—	—	—	—

Das schwefelsaure Natron hat demnach drei Maxima der Löslichkeit: das eine, wenn man von der Verbindung mit 10 Aeq. Wasser ausgeht, bei 34° C., derjenigen Temperatur, bei welcher der Uebergang in schwerer lösliches wasserfreies Salz stattfindet; ein zweites

Maximum liegt bei 26° bis 27° C., wenn man nämlich von dem Salze mit 7 Aeq. Wasser ausgeht, welches bei dieser Temperatur ebenfalls in schwerer lösliches wasserfreies Salz übergeht, und endlich das dritte Maximum wird beim Abkühlen einer Lösung von wasserfreiem Salz bei 18° C. erreicht, welches bei dieser Temperatur leichter löslich ist, als die wasserhaltigen Salze, und unterhalb derselben in $NaO.SO_3 + 7HO$ übergeht. Bei diesen drei Maxima sehen wir in 100 Thln. Waser fast dieselbe Menge wasserfreies Salz gelöst (Löwel).

Das schwefelsaure Natron ist in Alkohol unlöslich; starker Alkohol entzieht dem Glaubersalz beim Erwärmen einen Theil des Krystallwassers. Uebergiesst man das feingepulverte krystallisirte Salz mit Chlorwasserstoffsäure, so entsteht eine bedeutende Temperaturerniedrigung.

Die bedeutendste Anwendung findet das schwefelsaure Natron bei der Fabrikation von Soda, sowie zur Bereitung des Glases. Das im Handel vorkommende Glaubersalz kann meistens ohne weitere Reinigung in den Apotheken verwendet werden, da es nur sehr geringe Mengen von Chlorverbindungen enthält. Durch Umkrystallisiren erhält man *Natrum sulphuricum purum.* — Das verwitterte Glaubersalz ist officinell als *Natrum sulphuricum dilapsum seu siccum.*

Ein Doppelsalz von schwefelsaurem und salpetersaurem Natron, $2(NaO.SO_3) + NaO.NO_5 + 3HO$, erhält man, nach Marignac, beim freiwilligen Verdunsten einer Lösung von schwefelsaurem und salpetersaurem Natron in perlmutterglänzenden, dünnen rectangulären Blättchen des rhombischen Systems.

Schwefelsaures Natron, zweifach-saures, $NaO.2SO_3$ wird erhalten durch Uebergiessen von 1 Aeq. trockenem schwefelsaurem Natron mit 1 Aeq. Schwefelsäurehydrat und Erhitzen bis die Masse bei schwachem Glühen ruhig fliesst. Das wasserfreie Salz dient zur Bereitung wasserfreier Schwefelsäure, welche in der Rothglühhitze daraus abdestillirt. —

Wasserhaltendes Salz: $NaO.SO_3 + HO.SO_3$, wird in grossen, durchsichtigen Krystallen des klinorhomboïdischen Systems erhalten, wenn man gleiche Aequivalente schwefelsaures Natron und Schwefelsäurehydrat in Wasser löst, und die Lösung in der Wärme verdampfen lässt. Aus einer kochend heiss gesättigten Lösung schiesst es beim Erkalten in schiefen rhombischen Prismen mit 2 Aeq. Wasser an nach Mitscherlich, oder 3 Aeq. nach Wittstein. Die Krystalle verändern sich allmälig an der Luft, indem sie daraus Feuchtigkeit aufnehmen, ohne jedoch zu zerfliessen, und verwandeln sich in neutrales Salz und freie Schwefelsäure. Durch Lösen in 4 Thle. heissem Wasser oder Uebergiessen mit Alkohol zerfällt das Salz in neutrales Salz und freie Schwefelsäure. Man hat dieses Salz durch Schmelzen von schwefelsaurem Natron mit Schwefelsäure dargestellt statt der Weinsäure zur Bereitung von Sodawasser angewendet.

Ein anderes saures Salz, $3(NaO.SO_3) + HO.SO_3 + 2HO$ (Mitscherlich), wird erhalten, wenn man der Lösung des schwefelsauren Natrons nur halb soviel Schwefelsäure zufügt, als zur Bereitung des zweifach-sauren Salzes nöthig ist; es krystallisirt beim Verdampfen in schönen, schiefen rhombischen Prismen aus. H. Rose erhielt dieses Salz stets aus einer Auflösung des zweifach-sauren Salzes. Bei einer Bereitung zeigte es sich in kleinen Krystallen und mit

einem etwas anderen Wassergehalte. Löst man dieses Salz in Wasser, so krystallisirt aus der Lösung immer neutrales schwefelsaures Natron mit $2^1/_2$ Aeq. Wasser (H. Rose). — Mitscherlich erhielt bisweilen auch klinorhombische Krystalle von der Formel $3(NaO.SO_3) + HO.SO_3$.

Schwefelsaures Nickeloxydul: $NiO.SO_3.HO + 6\,aq$. Man erhält dieses Salz durch Auflösen von Nickelmetall in verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure, oder auch durch Lösen von Nickeloxydul oder kohlensaurem Salz in Schwefelsäure. Beim Verdampfen zur Krystallisation erhält man, je nach der Temperatur, bei welcher die Krystallisation vor sich geht, Krystalle mit 7 oder 6 Aeq. Wasser. Beträgt die Temperatur unter 15° C., so scheidet sich das Salz mit 7 Aeq. Wasser in smaragdgrünen Prismen aus, isomorph mit der schwefelsauren Magnesia; findet die Krystallisation aber zwischen 15° und 20° C. statt, so erhält man smaragdgrüne Quadratoctaëder mit 6 Aeq. Wasser. Erstere verwandeln sich, wenn sie einige Tage lang einer gelinden Wärme ausgesetzt werden, in das letztere Salz, indem die Krystalle undurchsichtig werden und man auch zuweilen beim Zerbrechen derselben im Inneren ein Aggregat von Quadratoctaëdern findet (Mitscherlich). Bei 50° bis 70° C. erhält man wiederum grüne Krystalle eines Salzes mit 6 Aeq. Wasser, welche jedoch dem klinorhombischen Systeme angehören. Sie werden bei gewöhnlicher Temperatur allmälig undurchsichtig und bläulich (Marignac). Das schwefelsaure Nickeloxydul löst sich in 3 Thln. Wasser von 10° C.; in Alkohol und Aether ist es unlöslich; in trockener Luft verwittern die Krystalle und zerfallen zu einem weissen Pulver. In höherer Temperatur entweicht Wasser, das letzte Aequivalent jedoch schwieriger und es bleibt gelbes wasserfreies Salz zurück. Bei Rothglühhitze geht ein Theil der Säure weg. — Ein basisches Salz entsteht durch unvollständige Fällung des neutralen Salzes mittelst Kali als hellgrünes unlösliches Pulver. Nach Tupputi entsteht dasselbe auch durch gelindes Glühen des neutralen.

Schwefelsaures Nickeloxydul-Ammoniak. Das trockene schwefelsaure Nickeloxydul absorbirt, nach H. Rose, unter Erwärmung Ammoniakgas und bildet damit eine blassviolette Verbindung von der Zusammensetzung $NiO.SO_3 + 3H_3N$. Wenn man eine in der Wärme gesättigte Lösung von schwefelsaurem Nickeloxydul in Ammoniakflüssigkeit im luftleeren Raume erkalten und verdunsten lässt, so erhält man, nach Erdmann, hellblaue, säulenförmige Krystalle des rhombischen Systems, von der Zusammensetzung $NiO_3.SO_3 + 2H_3N + 2HO$. Nach Gmelin ist es eine Verbindung von schwefelsaurem Ammoniak und Nickeloxydulammoniak, $NiO.NH_3 + NH_4O + HO.SO_3$. Sie löst sich sehr leicht in Wasser, nicht aber in Weingeist und kann deshalb aus ihrer Lösung durch Weingeist ausgefällt werden. Die wässerige Lösung erleidet beim Kochen Zersetzung, indem Ammoniak entweicht und Nickeloxydulhydrat sich abscheidet. Fritzsche giebt an, dass man diese Verbindung nur dann krystallisirt erhält, wenn man der ammoniakalischen Lösung so lange Weingeist zusetzt, bis eine permanente Fällung entsteht, und dann noch auf die Oberfläche der Flüssigkeit eine Schicht Alkohol giesst.

Schwefelsaures Nickeloxydul-Ammoniumoxyd, $NiO.SO_3 + NH_4O.SO_3 + 6HO$, stimmt vollkommen mit dem entspre-

chenden Kalidoppelsalze überein; löst sich in $1^1/_2$ Thln. Wasser; die Krystalle gehören dem klinorhombischen Systeme an.

Schwefelsaures Nickeloxydul-Eisenoxydul-Ammoniumoxyd, $[NiO.SO_3 + FeO.SO_3 + 2(NH_4O.SO_3) + 12HO]$, und schwefelsaures Nickeloxydul-Eisenoxydul-Kali, $[NiO.SO_3 + FeO.SO_3 + 2(KO.SO_3) + 12HO]$, smaragdgrüne Tafeln und Prismen, welche bei 180° C. ihr Wasser verlieren (Vohl).

Schwefelsaures Nickeloxydul-Kali, $NiO.SO_3 + KO.SO_3 + 6HO$, wird durch Vermischen der beiden Salze und Abdampfen zur Krystallisation erhalten und ist ein hellgrünes Doppelsalz, welches hinsichtlich der Krystallform mit den isomorphen Eisenoxydul- und Manganoxydulsalzen übereinstimmt. Es löst sich in 9 Thln. kaltem Wasser.

Schwefelsaures Nickeloxydul-Magnesia-Ammoniumoxyd, $[NiO.SO_3 + MgO.SO_3 + 2(NH_4O.SO_3) + 12HO]$, und schwefelsaures Nickeloxydul-Magnesia-Kali, $[NiO.SO_3 + MgO.SO_3 + 2(KO.SO_3) + 12HO]$, smaragdgrüne Tafeln und Säulen darstellend (Vohl).

Schwefelsaures Nickeloxydul-Manganoxydul-Ammoniumoxyd, $[NiO.SO_3 + MnO.SO_3 + 2(NH_4O.SO_3) + 12HO]$, und schwefelsaures Nickeloxydul-Manganoxydul-Kali, $NiO.SO_3 + MnO.SO_3 + 2(KO.SO_3) + 12HO]$; wie das Vorige.

Schwefelsaures Nickeloxydul-Zinkoxyd: $NiO.SO_3 + ZnO.SO_3 + 6HO$. Diese Verbindung entsteht, nach Mitscherlich, durch Digeriren des schwefelsauren Nickeloxyduls mit metallischem Zink; beim Verdampfen der Lösung scheidet sich dieselbe in hellgrünen Krystallen von der Form des Nickeloxydulsalzes aus, welche an der Luft verwittern.

Schwefelsaures Nickeloxydul-Zinkoxyd-Ammoniumoxyd, $[NiO.SO_3 + ZnO.SO_3 + 2(NH_4O.SO_3) + 12HO]$, und schwefelsaures Nickeloxydul-Zinkoxyd-Kali, $[NiO.SO_3 + ZnO.SO_3 + 2(KO.SO_3) + 12HO]$, werden durch Vermischen der Lösungen der Bildungssalze in schönen smaragdgrünen, schiefen rhombischen Tafeln und Säulen erhalten. Bei 180° C. verlieren sie sämmtliches Wasser (Vohl).

Schwefelsaures Osmiumoxyd, $OsO_2.2SO_3$, entsteht, nach Berzelius, durch Auflösen des Osmiumsulfids in Salpetersäure; nach dem Abdestilliren der überschüssigen Säure sowie der gebildeten Osmiumsäure bleibt das Salz als ein dunkelgelblich brauner Syrup zurück, ohne alle Neigung zu krystallisiren. Die gelbe wässerige Lösung schmeckt zusammenziehend, röthet stark das Lackmuspapier und wird von Alkalien nicht gefällt.

Schwefelsaures Osmiumsesquioxyd bildet einen braunen glänzenden Firniss, welcher sehr starke Glühhitze verträgt. Dieses Salz ist sehr unvollständig gekannt, sowie auch das schwefelsaure Osmiumoxydul: $OsO.SO_3$, eine gleichfalls gelblich braune amorphe Masse.

Schwefelsaures Palladiumoxyd, neutrales, $PdO.SO_3$, wird, nach Kane, erhalten durch Auflösen des Palladiums in Schwefelsäure, welcher etwas verdünnte Salpetersäure zugesetzt ist. Verdunstet man die Lösung bis zur Syrupsconsistenz, so schiesst das Salz beim Erkalten in braunen unregelmässigen Krystallen an, welche 2 Aeq.

Wasser enthalten. Das Salz schmeckt sauer und metallisch, zerfliesst leicht in feuchter Luft und wird durch viel Wasser zersetzt. — Ein basisches Salz von der Formel $8PdO.SO_3 + 6HO$ entsteht, nach Kane, wenn man eine Lösung des neutralen Salzes in wenig Wasser mit einer grossen Menge Wasser verdünnt, wobei es sich als braunes Pulver niederschlägt. Bleibt das trockene Pulver längere Zeit der Luft ausgesetzt, so nimmt dasselbe noch 4 Aeq. Wasser auf.

Schwefelsaures Palladiumoxydul-Ammoniak, s. Art. Palladiumbasen, schwefelsaures Ammon-Palladammoniumoxyd.

Schwefelsaures Platinoxyd: $PtO_2.2SO_3$. Von Berzelius dargestellt durch Auflösen von auf nassem Wege bereitetem Schwefelplatin in rauchender Salpetersäure und Abdampfen in gelinder Wärme. Man kann auch zur Darstellung desselben eine wässerige concentrirte Lösung von Platinchlorid mit Schwefelsäure, zur Verjagung der Chlorwasserstoffsäure, zur Trockne abdampfen. Das trockene Salz ist fast schwarz und die Lösung dunkelbraun. Nach E. Davy wird das Salz durch Salmiak nur dann zersetzt, wenn man es damit zur Trockne abdampft.

Schwefelsaures Platinoxyd-Ammoniak, s. unter Platinbasen: schwefelsaures Oxyplatinammoniumoxyd und Ammonoxyplatammoniumoxyd. Bd. VI, S. 548.

Schwefelsaurer Platinoxyd-Baryt bildet sich als ein in Wasser unlöslicher Niederschlag beim Vermischen einer Lösung von schwefelsaurem Platinoxyd mit Chlorbarium. Die Verbindung wird von siedender Chlorwasserstoffsäure gelöst, von Alkalien nicht zersetzt.

Schwefelsaures Platinoxyd-Kali, ein in Wasser unlösliches basisches Doppelsalz, welches entsteht, wenn man eine Lösung von schwefelsaurem Platinoxyd mit Kali kocht. Es ist ein dunkelbrauner Niederschlag, der beim Trocknen schwarz wird, und sich nur in kochender Chlorwasserstoffsäure löst. In der Glühhitze wird er zersetzt.

Schwefelsaures Platinoxyd-Natron ist ein ähnliches basisches Doppelsalz mit 7,11 Proc. schwefelsaurem Natron, 84,16 Proc. Platin und 8,73 Proc. Wasser.

Schwefelsaures Platinoxydul, $PtO.SO_3$, erhält man, wenn eine Auflösung des Oxyduls in Kali mit Schwefelsäure gesättigt, die Flüssigkeit abgegossen und das niedergeschlagene Oxydul in verdünnter Schwefelsäure gelöst wird. Vauquelin erhielt dasselbe auch durch Digestion von Platinchlorür mit concentrirter Schwefelsäure, bis keine Chlorwasserstoffsäure mehr weggeht. Die Lösung ist dunkelbraun, nimmt beim Verdünnen mit Wasser eine rothe Farbe an, und lässt beim Abdampfen einen schwarzen Syrup zurück.

Schwefelsaures Platinoxydul-Ammoniak, s. Art. Platinbasen; schwefelsaures Platammoniumoxyd.

Schwefelsaures Quecksilberoxyd, neutrales Quecksilbervitriol, $HgO.SO_3$. Zur Darstellung dieses Salzes digerirt man 6 Thle. Quecksilber mit $3^1/_2$ Thln. concentrirter Schwefelsäure, 3 Thln. Wasser und 4 Thln. Salpetersäure von 1,20 specif. Gewicht im Sandbade so lange, als noch rothe Dämpfe entweichen, und verdampft dann das Ganze in einer Porcellanschale zur Trockne. Oder man kocht 4 Thle. Quecksilber mit 5 Thln. Schwefelsäure bis alles in eine trockene Salzmasse verwandelt ist; oder auch man löst

2 Thle. feingepulvertes Quecksilberoxyd in 1 Thl. Schwefelsäure, welche mit 4 bis 6 Thln. Wasser verdünnt worden ist, in einem Platingefäss und verdunstet die Flüssigkeit unter bisweiligem Umrühren der Masse. Eissfeldt stellte krystallisirtes neutrales schwefelsaures Quecksilberoxyd dar, mit 1 Aeq. Wasser, ganz auf gewöhnliche Weise, durch Lösen von Quecksilber in überschüssiger Schwefelsäure und Verjagen des Ueberschusses der letzteren durch längeres Erhitzen, bis eine Probe an der Luft nicht mehr feucht wurde. Uebergiesst man nun den Rückstand in dünner Schichte mit einer denselben gerade bedeckenden Menge Wasser, so nimmt er anfangs eine gelbe Farbe an, aber nach etwa einer Stunde beginnt die Bildung deutlicher Krystalle, mitunter einige Linien grosser, farbloser quadratischer Prismen. Bei einem geringen Ueberschusse des Wassers sind diesen farblosen Krystallen auch gelbe von basischem Salze beigemengt. Das eine Aequivalent Wasser entweicht bei 100° C.

Das schwefelsaure Quecksilberoxyd besitzt einen scharf salzigen, widrig metallischen Geschmack, verträgt anfangende Glühhitze, ohne Zersetzung zu erleiden, färbt sich in höherer Temperatur zuerst gelb, dann braun, wird aber in der Kälte wieder weiss; in stärkerer Hitze schmilzt es zu einem braunen Liquidum und verflüchtigt sich vollständig zu einem weissen, krystallinischen Sublimat, wobei jedoch stets ein kleiner Theil zerlegt wird. Trockenes Chlorwasserstoffsäuregas wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf das Salz, beim Erwärmen aber zerlegt es die Verbindung, unter Bildung von Chlorid; ganz ähnlich verhalten sich Jodwasserstoffsäure und Cyanwasserstoffsäure. Auf nassem Wege wird das schwefelsaure Quecksilberoxyd durch alle Wasserstoffsäuren zersetzt. Durch Wasser wird das neutrale Salz zerlegt in ein unlösliches basisches und lösliches saures Salz: $HgO . 3 SO_3$; letzteres wird beim Verdampfen der Lösung in weissen nadelförmigen Krystallen erhalten, welche an der Luft Feuchtigkeit anziehen. — Die nach dem Kochen des neutralen schwefelsauren Quecksilberoxyds mit Wasser von dem gelben basischen Salze abfiltrirte Lösung giebt beim Verdunsten silberglänzende, sternförmig gruppirte, durch Wasser zersetzbare Blättchen von neutralem Salze, welche bei 100° C. 2,08 Proc. Wasser verlieren. Ganz dasselbe Salz mit 2,3 bis 2,8 Proc. Wasser wird auch erhalten, wenn man eine Lösung des neutralen Salzes in überschüssiger Schwefelsäure zur Krystallisation verdunstet (Eissfeldt).

Schwefelsaures Quecksilberoxyd, basisches, Mineralturpeth, $3 HgO \cdot SO_3$. Zur Darstellung desselben behandelt man das neutrale Salz mit Wasser, erhitzt zum Kochen, oder auch man fällt eine verdünnte heisse Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd durch eine Lösung von schwefelsaurem Natron. Es bildet ein schön citrongelbes Pulver, welches sich am Lichte grau färbt und besitzt einen widerlichen, metallischen Nachgeschmack. In kaltem Wasser löst es sich sehr wenig, etwas leichter in heissem Wasser. Beim Erhitzen zerfällt dasselbe in neutrales Salz und Quecksilberoxyd.

Schwefelsaures Quecksilberoxyd-Ammoniumoxyd, $(3 HgO . SO_3) + NH_4O . SO_3 + 2 HO$, wird erhalten durch Vermischen der beiden Salze; es löst sich schwierig in Wasser, leichter in überschüssigem Ammoniak, und krystallisirt, nach Hirzel, in grossen, am Lichte sich schwärzenden, schiefen rhombischen Säulen. In der Regel

scheidet sich mit den Krystallen ein feines weisses Pulver von Ammoniakturpeth aus (Hirzel).

Schwefelsaures Quecksilberoxyd-Kali, $3(HgO.SO_3 + KO.SO_3) + 2HO$, entsteht, wenn man 1 Thl. trockenes schwefelsaures Quecksilberoxyd in der Wärme in Schwefelsäure löst, dazu eine Lösung von 1 Thl. schwefelsaurem Kali setzt und damit bis zur vollständigen Lösung digerirt und alsdann allmälig so lange siedendes Wasser zugiebt, bis eben eine bleibende Trübung sich zeigt. Beim langsamen Erkalten schiesst das Doppelsalz in grossen, farblosen, schiefen rhombischen Prismen an.

Schwefelsaures Quecksilberoxyd mit Phosphorquecksilber, $2(3HgO.2SO_3) + Hg_3P$, von H. Rose, dargestellt. Diese Verbindung bildet sich, wenn man Phosphorwasserstoffgas in eine mit Wasser vermischte Lösung von schwefelsaurem Quecksilberoxyd in Schwefelsäure leitet. Der anfangs entstehende gelbe Niederschlag wird sehr bald weiss und setzt sich als schweres Pulver zu Boden, welches nach dem Auswaschen und Trocknen im Vacuum 4 Aeq. Wasser enthält, welche bei gelindem Erhitzen fortgehen, wodurch das Salz wieder gelb wird. Bei der trockenen Destillation giebt es schweflige Säure und Quecksilber, während geschmolzene Phosphorsäure zurückbleibt. Von Königswasser wird die Verbindung leicht aufgelöst.

Schwefelsaures Quecksilberoxyd mit Quecksilberjodid, $HgO.SO_3 + HgI$, wird, nach Souville, erhalten durch Auflösen von Quecksilberjodid in der Wärme in concentrirter Schwefelsäure, unter Entwickelung von schwefliger Säure; aus der Lösung schiesst die Verbindung in weissen verworrenen Krystallen an, welche mit Alkohol gewaschen werden können, durch Wasser aber Zersetzung erleiden.

Schwefelsaures Quecksilberoxyd-Quecksilberoxydul, $4(HgO.SO_3) + 2(Hg_2O.SO_3)$, entsteht, nach Brooke, wenn man salpetersaures Quecksilberoxyd-Quecksilberoxydul mit schwefelsaurem Natron gelinde erhitzt. Es ist unlöslich in kaltem Wasser.

Schwefelsaures Quecksilberoxyd-Quecksilbersulfuret, $2(HgO.SO_3) + HgS$, von H. Rose entdeckt, von Jacobson untersucht, bildet sich bei der unvollständigen Fällung einer Auflösung von schwefelsaurem Quecksilberoxyd in Schwefelsäure durch Schwefelwasserstoffgas, in Gestalt eines weissen, flockigen Niederschlags, welcher, bei 100° C. getrocknet, einen Stich ins Gelbliche bekommt.

Schwefelsaures Quecksilberoxydul, $Hg_2O.SO_3$. Zur Darstellung erhitzt man 1 Thl. Quecksilber bis zur anfangenden Gasentwickelung mit $^1/_2$ bis 1 Thl. concentrirter Schwefelsäure, und unterbricht die Operation augenblicklich, sobald sich alles Quecksilber in ein weisses Pulver verwandelt hat. Man hat hierbei wohl Sorge zu tragen, dass die Temperatur nicht bis zum Siedepunkte der Säure steigt, weil sich alsdann stets etwas Oxydsalz bildet. Man spült nachher die Masse mit kaltem Wasser ab, bis dieses nicht mehr sauer schmeckt. — Nach Mohr erhält man das Salz sublimirt, wenn man das schwefelsaure Quecksilberoxyd in einem Destillationsgefässe durch Glühen zersetzt. — Das schwefelsaure Quecksilberoxydul fällt auch als weisses, krystallinisches Pulver nieder, wenn man eine Lösung des salpetersauren Salzes mit Schwefelsäure oder schwefelsaurem Natron versetzt.

Dieses Salz ist in Wasser schwer löslich, denn es bedarf zu seiner

Lösung 500 Thle. kaltes und 300 Thle. siedendes Wasser, und schiesst aus der Lösung in schiefen rhombischen Prismen an. Aus einer gesättigten Lösung desselben in siedender verdünnter Schwefelsäure krystallisirt es ebenfalls beim Erkalten aus. Kaustische Alkalien, in geringer Menge zugesetzt, schlagen aus einer siedenden Lösung von schwefelsaurem Quecksilberoxydul graues basisches Oxydulsalz nieder; durch überschüssiges Alkali wird reines Oxydul erhalten.

Schwefelsaures Rhodiumoxyd, $Rh_2O_3 . 3SO_3$, von Berzelius dargestellt durch Auflösen des auf nassem Wege bereiteten Schwefelrhodiums in rauchender Salpetersäure. Hierbei resultirt eine gelblichbraune Flüssigkeit und ein braunes Pulver; letzteres ist das neutrale Salz und die Flüssigkeit eine Lösung desselben in Salpetersäure. Nach dem Abgiessen löst man das Pulver in Wasser und erhält beim Verdunsten einen braunen Syrup ohne Zeichen von Krystallisation. Die Farbe der concentrirten Lösung ist dunkelroth.

Schwefelsaures Rhodiumoxyd-Kali bildet sich, nach Berzelius, wenn man Rhodium im fein vertheilten Zustande mit zweifach-schwefelsaurem Kali in einem bedeckten Platintiegel bis zum schwachen Rothglühen längere Zeit erhitzt. Die erkaltete Masse ist gelb bis dunkelgelb, selten rosenroth und löst sich in Wasser mit gelber Farbe. Alkalien und Schwefelwasserstoff schlagen daraus das Rhodiumoxyd nur unvollständig nieder. — Ein anderes schwefelsaures Rhodiumoxyd-Kali wird erhalten, wenn man Kaliumrhodiumchlorid mit schwefliger Säure behandelt; nach mehrstündigem Stehen scheidet sich aus der immer blasser werdenden Auflösung ein weisses Pulver ab. Dieses Doppelsalz ist in Wasser fast unlöslich und in Schwefelsäure nur sehr wenig löslich. Es scheint, nach Berzelius, das neutrale Doppelsalz $Rh_2O_3 . 3SO_3 + KO . SO_3$ zu sein.

Schwefelsaures Rutheniumoxyd, $RuO_2 . 2SO_3$, von Claus dargestellt. Man erhält es durch Oxydation des bei der Behandlung des Rutheniumsesquichlorids mit Schwefelwasserstoff gebildeten Schwefelrutheniums mittelst gewöhnlicher Salpetersäure. Es bildet eine pomeranzengelbe Lösung, welche, bis zur Trockne abgedampft, eine gelbbraune, amorphe Masse giebt, die Feuchtigkeit anzieht, dabei zerfliesst und einen sauern, zusammenziehenden Geschmack hat. Das fein zerriebene trockene Pulver ist dem Mussivgolde ähnlich; aus der wässerigen Lösung desselben fällen Alkalien nur beim Erhitzen gelbbraunes, gelatinöses Oxydhydrat; Schwefelwasserstoff bewirkt darin keine blaue Färbung.

Schwefelsaures Silberoxyd, Silbervitriol, $AgO . SO_3$; von Kunkel zuerst im Jahre 1700 dargestellt. Man erhält dasselbe entweder durch Auflösen von Silber in siedender Schwefelsäure oder auch durch Fällen einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd mit schwefelsaurem Natron. Der Niederschlag wird mit etwas Wasser ausgewaschen und an einem dunkeln Ort getrocknet. Das schwefelsaure Silberoxyd bildet ein weisses, geruchloses Pulver von unangenehmem Metallgeschmack; es schmilzt bei ziemlich niedriger Temperatur und erleidet in höherer Temperatur Zersetzung, unter Zurücklassung von metallischem Silber. Am Lichte färbt es sich allmälig grau. Es löst sich in 200 Thln. kaltem und in 88 Thln. kochendem Wasser, und krystallisirt aus dieser Lösung beim Erkalten in wasserfreien glänzenden Nadeln des rhombischen Systems. Nach Pirwitz erhält man

das Salz in regelmässigen Octaëdern krystallisirt, wenn man dasselbe in warmer concentrirter Schwefelsäure löst und die Mutterlauge der beim Erkalten zuerst sich ausscheidenden Nadeln an einem dunkeln Orte der freiwilligen Verdunstung überlässt. Die schönsten Krystalle erhält man, nach Mitscherlich, wenn man die salpetersaure Lösung des Salzes der freiwilligen Verdunstung überlässt. Die Krystalle sind isomorph mit dem wasserfreien schwefelsauren Natron. In Alkohol ist das Salz unlöslich. — Vogel hat beobachtet, dass sich fein vertheiltes Silber bei gewöhnlicher Temperatur in wasserfreier Schwefelsäure auflöst, ohne dass eine Entwickelung von schwefliger Säure stattfindet.

Schwefelsaures Silberoxyd-Ammoniak, $AgO.SO_3 + H_3N$, bildet sich, nach H. Rose, wenn man das trockene Salz mit Ammoniakgas sättigt. Mitscherlich erhielt eine Verbindung mit der doppelten Menge Ammoniak, $AgO.SO_3 + 2H_3N$, durch Auflösen von frisch gefälltem schwefelsaurem Silberoxyd in concentrirtem warmem Ammoniak. Diese Verbindung scheidet sich beim Erkalten der Lösung in schönen, farblosen, ziemlich luftbeständigen Krystallen ab.

Schwefelsaures Silberoxyd-Eisenoxyd, basisches, $18(2AgO.SO_3) + 2Fe_2O_3.SO_3$, entsteht, nach Lavini, wenn man salpetersaures Silberoxyd mit schwefelsaurem Eisenoxyd eine Zeit lang in einem verschlossenen Gefässe zusammenlässt. Anfangs fällt metallisches Silber nieder, welches indessen allmälig wieder verschwindet, und statt dessen setzt sich das obige Salz in rostfarbenen krystallinischen Krusten ab; es löst sich in 1000 Thln. Wasser vollkommen auf. — Vermischt man, nach Lavini, die Mutterlauge des vorhergehenden Salzes mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd, so entsteht ein rostgelber Niederschlag von der Zusammensetzung $7(2AgO.SO_3) + 2Fe_2O_3.SO_3$, welcher aber vielleicht nur ein mechanisches Gemenge ist.

Schwefelsaures Silberoxyd mit Schwefelsilber entsteht durch Digeriren von Schwefelsilber mit reiner Salpetersäure; jenes wird nur zum Theil in schwefelsaures Silberoxyd verwandelt, welches sich dann mit einem anderen Antheile des Schwefelsilbers zu einem braungelben, durch Salpetersäure schwierig zersetzbaren Pulver vereinigt. Kochendes Wasser nimmt aus dieser Verbindung schwefelsaures Silberoxyd auf und lässt schwarzes Schwefelsilber zurück (Berzelius).

Schwefelsaurer Strontian, $SrO.SO_3$, findet sich als Cölestin (s. d. Art.) im Mineralreiche theils krystallisirt, theils spathig, theils faserig. Durch Zusammenschmelzen von schwefelsaurem Kali mit überschüssigem Chlorstrontium erhält man, nach Manross, Krystalle des schwefelsauren Strontians, welche in Form und specifischem Gewicht mit denen des natürlich vorkommenden Cölestins übereinstimmen. Die durch Fällen eines löslichen Strontiansalzes mittelst Schwefelsäure erhaltene Verbindung ist ein weisses Pulver, welches sich, nach Fresenius, in 6895 Thln. kaltem und 9638 Thln. siedendem Wasser löst, dagegen in Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure enthaltendem Wasser viel weniger löslich ist, indem 11800 Thle. desselben erforderlich sind. Nach H. Rose löst sich der schwefelsaure Strontian schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr merklich in Chlorwasserstoffsäure. Von kochsalzhaltigem Wasser wird der schwefelsaure Strontian lang-

sam aber vollständig aufgenommen. Er schmilzt in starker Hitze zu einer glasartigen Masse und wird auf Kohle vor dem Löthrohr in Schwefelstrontium verwandelt. — Mit gleichen Aequivalenten kohlensaurem Natron bildet er eine leicht schmelzbare Masse, welche nach dem Erkalten undurchsichtig und perlmutterglänzend wird.

Schwefelsaure tellurige Säure, schwefelsaures Telluroxyd: $TeO_2 . 2SO_3$. Rührt man gepulvertes Tellur mit concentrirter Schwefelsäure zu einem dünnen Brei an, so wird, nach Magnus, die Masse beim gelinden Erhitzen schön purpurroth, was von einer Auflösung des Tellurs als solches und nicht im oxydirten Zustande herrührt. Diese Purpurfarbe hält sich so lange, als noch Flüssigkeit übrig ist, während der noch ungelöste Theil des Tellurs sich auf Kosten der Schwefelsäure oxydirt, und verschwindet, sobald die Säure zersetzt und das Ganze in eine weisse Masse verwandelt ist. Erwärmt man diese gelinde bis eben die überschüssige Säure vertrieben ist, so bleibt eine weisse erdartige amorphe Masse zurück, welche auf der Zunge ein Gefühl von Trockenheit erzeugt und nach einer Weile metallisch schmeckt. Sie schmilzt beim Erhitzen, entwickelt wasserfreie Schwefelsäure und hinterlässt ein gelbes Liquidum, welches beim Erkalten zu einer durchsichtigen, glasartigen Masse erstarrt. Diese ist ein basisches Salz, welches beim Erhitzen in einem offenen Tiegel seine Schwefelsäure verliert und krystallinische, undurchsichtige tellurige Säure zurücklässt (Magnus).

Die schwefelsaure tellurige Säure löst sich in warmer Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure und krystallisirt daraus beim Erkalten in Körnern. Wasser wirkt zersetzend darauf ein, unter Bildung von Schwefelsäure mit einem geringen Tellurgehalt und sich abscheidende tellurige Säure (Magnus).

Schwefelsaure Thonerde, neutrale; Formel des wasserfreien Salzes: $Al_2O_3 . 3SO_3$, (oder, wenn man $al = \frac{2}{3}$ Al setzt, $al_2O_2 . S_2O_6$); des krystallisirten: $Al_2O_3 . 3SO_3 + 18HO$. Diese Verbindung findet sich an manchen Orten krystallisirt, so bei Bilin in Böhmen, auf der vulcanischen Insel Milo im griechischen Archipel, im Krater des Vulcans Pasto und an einigen anderen Orten. Künstlich stellt man dieselbe dar durch Auflösen von Thonerdehydrat in Schwefelsäure. In neuerer Zeit bereitet man die schwefelsaure Thonerde im Grossen, als concentrirter Alaun (2. Aufl. Bd. I, S. 399), behufs ihrer Verwendung in den Färbereien anstatt des früher ausschliesslich angewandten Alauns, durch Behandeln von reinem Thon mit Schwefelsäure. Man wählt dazu einen möglichst eisenfreien Thon, calcinirt denselben bei Rothglühhitze in einem Ofen, um ihn porös zu machen, ohne jedoch die Temperatur so hoch steigen zu lassen, dass ein Zusammensintern erfolgen kann; darauf wird die Masse zwischen Mühlsteinen sehr fein gemahlen und das Pulver in einem Flammofen, dessen Sohle aus einer gemauerten Pfanne besteht, mit dem halben Gewichte Schwefelsäure von 1,45 specif. Gewicht gemischt. Darauf erhitzt man das Gemisch bis zur beginnenden Verdampfung der Säure, lässt die Masse mehrere Tage dem Einflusse der Luft ausgesetzt und behandelt sie alsdann mit Wasser, wodurch eine Lösung von schwefelsaurer Thonerde erhalten wird, aus welcher man das Eisen vorsichtig und vollständig durch Blutlaugensalz ausfällt. Die so gereinigte Lösung wird bis zur Syrupconsistenz eingedampft und darauf in kleine bleierne Kessel gegeben, in welchen sie zu einer weissen kry-

stallinischen Masse erstarrt (Dumas). Nach Hurier und Brunel[1]) erhält man dieses Salz auch durch Erhitzen von Ammoniakalaun in eisernen Cylindern. Das hierbei sich entwickelnde schwefligsaure Ammoniak wird in Wasser aufgefangen und durch Oxydation an der Luft wieder in schwefelsaures Salz verwandelt.

Die schwefelsaure Thonerde krystallisirt schwierig in dünnen, biegsamen, perlmutterglänzenden Blättchen, von süsslichem zusammenziehendem Geschmack; sie löst sich in 2 Thln. Wasser, ist unlöslich in Alkohol. Beim Erhitzen schmilzt das Salz in seinem Krystallwasser, schwillt dabei sehr stark an und hinterlässt eine leichte poröse Masse von wasserfreiem Salze, welches sich nur sehr langsam wieder in Wasser löst und in der Rothglühhitze reine Thonerde zurücklässt.

Basische Salze. Halbschwefelsaure Thonerde, $2\,Al_2O_3.3\,SO_3$ (vergl. neutraler Alaun, 2. Aufl. Bd. I, S. 397), erhält man, nach Maus, durch Digeriren einer Auflösung des neutralen Salzes mit Thonerdehydrat, und bleibt beim Verdampfen als eine gummiähnliche Masse zurück. Diese löst sich in einer geringen Menge Wasser leicht wieder auf, wird aber durch grössere Quantitäten desselben zersetzt in lösliches neutrales und unlösliches drittelsaures Salz. — Aus einer Lösung dieses Salzes scheiden sich nach langem Stehen Krusten von feinen nadelförmigen Prismen ab, welche die Zusammensetzung $3\,Al_2O_3.4\,SO_3 + 30\,HO$ zeigen (Rammelsberg).

Drittelschwefelsaure Thonerde, $Al_2O_3.SO_3 + 9\,HO$, findet sich im Mineralreiche als Aluminit; künstlich wird dieselbe erhalten durch Zersetzung des halbsauren Salzes mittelst viel Wasser, oder durch Fällen einer Auflösung des neutralen Salzes durch Ammoniak, und bildet dann ein weisses, krystallinisches Pulver, unlöslich in Wasser.

Schwefelsaures Thonerde-Ammoniumoxyd, Ammoniakalaun: $Al_2O_3.3SO_3 + NH_4O.SO_3 + 24\,HO$ (vergl. 2. Aufl. Bd. I, S. 398). Natürlich findet sich der Ammoniakalaun in strahligen Massen zu Tschermig in Böhmen. Zur Darstellung vermischt man heisse concentrirte Lösungen der beiden einfachen Salze, worauf er sich als Krystallmehl ausscheidet, oder beim Erkalten auskrystallisirt. Durch Auflösen des rohen Alauns in siedendem Wasser erhält man beim Erkalten sehr grosse Krystalle. Da der Ammoniakalaun den Kalialaun in den meisten Fällen vertreten kann, so benutzt man da, wo schwefelsaures Ammoniumoxyd billiger zu haben ist als Kalisalze, jenes Salz bei der Alaunfabrikation. In England, wo der Ammoniakalaun häufiger in Gebrauch kommt als der Kalialaun, benutzt man zur Gewinnung des schwefelsauren Ammoniumoxyds vorzüglich die ammoniakalische Flüssigkeit der Gasfabriken, und neutralisirt dieselbe mit Schwefelsäure. Ebenso kann man auch die bei der trockenen Destillation stickstoffhaltiger organischer Körper erhaltene ammoniakalische Flüssigkeit, wie sie z. B. bei der Bereitung der Stickstoffkohle oder der Knochenkohle gewonnen wird, auf schwefelsaures Ammoniak verarbeiten. Ist der Preis der Schwefelsäure zu hoch, so gewinnt man aus jenen ammoniakalischen Flüssigkeiten das schwefelsaure Ammoniak durch Wechselzersetzung mit Gyps oder Eisenvitriol. Auch die Mutterlauge von der Alaunbereitung kann dazu benutzt werden.

---

[1]) Pharm. Centralbl. 1852, S. 544.

In Hurlet bei Glasgow werden die Krystalle des rohen Alauns in steinerne Behälter gebracht, etwas Wasser zugesetzt und durch Einleiten von Wasserdampf aufgelöst. Die Lösung bleibt 24 Stunden zur Klärung stehen, wird darauf in eine steinerne Cysterne zum Krystallisiren abgelassen und das erhaltene Product durch Umkrystallisiren gereinigt. Diese letzte Krystallisation geschieht in schwach konischen Fässern von 7′ Höhe und 4′ unterem Durchmesser, deren Stäbe mit Blei gefüttert sind. Nach beendigter Krystallisation werden, nachdem man die Mutterlauge abgezogen hat, die Bänder der Fässer losgeschlagen und die Stäbe auseinander genommen.

Der Ammoniakalaun ist im Aeussern von dem Kalialaun nicht zu unterscheiden, lässt sich jedoch leicht daran erkennen, dass Kali und Kalk Ammoniak daraus entwickeln, und dass er bei heftigem Glühen reine Thonerde hinterlässt. Er löst sich etwas leichter als der Kalialaun; 100 Thle. Wasser lösen bei 0° 5,22 Thle., bei 100° C. 421,9 Thle. desselben (Poggiale). — Auch aus der Lösung des Ammoniakalauns lässt sich, wie aus dem Kalialaun, durch kohlensaures Kali und Natron ein neutraler und ein unlöslicher Alaun erhalten. — Setzt man zu einer Lösung des Ammoniakalauns in Wasser nach und nach etwas Ammoniak zu, so entsteht ein Niederschlag, der sich so lange wieder auflöst, bis die Lösung die Verbindung $Al_2O_3 . 3SO_3 + 2(NH_4O . SO_3)$ enthält, welche bei der Krystallisation wie das Kalisalz zersetzt wird. Fügt man so lange Ammoniak hinzu, bis ein bleibender Niederschlag entsteht, so zeigt dieser, nach Riffault, die Zusammensetzung $3Al_3O_3 . SO_3 + NH_4O . SO_3 + 9HO$.

Schwefelsaures Thonerde-Eisenoxydul, $Al_2O_3 . 3SO_3 + FeO . SO_3 + 24HO$, entsteht, nach Klauer, wenn man die Lösungen der einfachen Salze vermischt und mit einem Ueberschusse an Schwefelsäure an einem warmen Orte stehen lässt. Die Verbindung krystallisirt nach einigen Tagen in büschelförmig vereinigten, seideglänzenden Fäden aus. — Das natürliche Federsalz besteht, nach Berthier, aus $Al_2O_3 . 3SO_3 + 2(FeO . SO_3) + 28HO$.

Schwefelsaures Thonerde-Eisenoxydul-Kali: $Al_2O_3 . 3SO_3 + 12(FeO . SO_3) + 2(KO . SO_3) + 24HO$. Wenn man den schwefelreichen Boden des Kraters der Solfatara bei Neapel der Destillation unterwirft, so behält man neben erdigen Stoffen die obige Verbindung im Rückstande. Sie krystallisirt in bouteillengrünen, luftbeständigen Octaëdern, welche sich schwer in Wasser lösen (Dufrenoy).

Schwefelsaures Thonerde-Kali, syn. Kalialaun, Alaun; s. d. Art. Alaun. 2. Aufl. Bd. I, S. 387.

Schwefelsaure Thonerde-Magnesia krystallisirt aus einer Lösung der beiden constituirenden Salze bei bedeutendem Säureüberschuss in langen nadelförmigen Krystallen. Diese Verbindung findet sich auch in der Natur als Faseralaun in ähnlichen Krystallen, in welchen jedoch die Magnesia bisweilen ganz oder theilweise durch Manganoxydul oder Eisenoxydul vertreten ist. Man nimmt zwar allgemein an, dass dieses Doppelsalz, wie die eigentlichen Alaune, 24 Aeq. Krystallwasser hat, allein Apjohn und Kane fanden in dem Salze vom Buschmannflusse in Süd-Afrika 25 Aeq. Wasser. Graham schreibt dann die Formel folgendermaassen: $MgO . HO . SO_3 + Al_2O_3 . 3SO_3 + 24HO$, um sie mit den Alaunen in Uebereinstimmung zu bringen. — Ueberlässt man die Mischung der Lösungen von schwefel-

saurer Magnesia und schwefelsaurer Thonerde mit freier Schwefelsäure versetzt der langsamen Verdunstung, so erhält man nach einiger Zeit warzenförmige Gruppirungen feiner prismatischer Krystalle in Efflorescenzen, von der Formel: $Al_2O_3 . 3SO_3 + 3(MgO . SO_3) + 36HO$ (Klauer).

Schwefelsaures Thonerde-Manganoxydul, $Al_2O_3 . 3SO_3 + MnO . SO_3 + 24HO$ (ein kleiner Theil des Manganoxyduls durch Magnesia ersetzt), findet sich, nach Apjohn[1]), in 6'' langen, schneeweissen, seideglänzenden Fasern in einem 20' mächtigen Lager bei Algoa-Bay nördlich vom Cap.

F. Krauss fand in einem Thonschiefer am Buschmann's Fluss, District Uitenhagen in der Capcolonie, einen ähnlichen Alaun, der ein basisches Salz enthält; seine Zusammensetzung (12,7 Thonerde; 9,2 Manganoxydul; 37,0 Schwefelsäure) entspricht der empirischen Formel: $4Al_2O_3 . 4MnO . 15SO_3 + 72HO$ (Fehling). Das Salz bildet lange, asbestartige, seideglänzende Fasern, und ist sehr leicht in Wasser löslich.

Schwefelsaures Thonerde-Natron, Natronalaun, $Al_2O_3 . 3SO_3 + NaO . SO_3 + 24HO$, findet sich natürlich in Südamerika und auf der Insel Milo. Ueberlässt man concentrirte Lösungen von schwefelsaurer Thonerde und schwefelsaurem Natron der freiwilligen Verdunstung und zwar am besten in einem mehr hohen als weiten Gefässe und mit einer Schicht Weingeist bedeckt, so erhält man schöne und grosse Octaëder des Natronalauns. Nach Poussier lässt sich Natronalaun im Grossen aus Thon und Schwefelsäure auf folgende Weise darstellen: Man löst 35 Kilogr. Kochsalz in 100 Kilogr. Wasser, vermischt diese Lösung mit 100 Kilogr. gepulverten Kaolins, verjagt einen Theil des Wassers durch Abdampfen in einer Bleipfanne und glüht die Masse in einem Flammofen, auf dessen Heerde dieselbe zu einer 4 bis 5 Centimeter dicken Schicht ausgebreitet ist. Nach halbstündigem Dunkelrothglühen wird dieselbe aus dem Ofen genommen und in einem bleiernen Behälter, unter beständigem Umrühren mit einem kupfernen Rührer, mit dem doppelten Gewichte Schwefelsäure von 40° B. über mässig starkem Feuer behandelt, bis sie zum Theil fest geworden ist und leicht herausgenommen werden kann. Hierauf lässt man die Masse in einem Flammofen, dessen Temperatur 200° bis 250° C. beträgt, bis sie vollkommen weiss geworden ist und keine Salzsäuredämpfe mehr entweichen, und erhält daraus durch Behandeln mit Wasser eine Lauge von 18° bis 20° B. Nachdem sich das Ungelöste abgesetzt hat, concentrirt man die klare Lauge auf 32° bis 35° B. und lässt sie in Bleibehältern krystallisiren. Bei diesem Verfahren wird das Eisen des Thons als Chlorid grösstentheils verflüchtigt. — Man kann übrigens auch gerade so verfahren, wie bei der Darstellung des Kali- und Ammoniakalauns aus Thon und Schwefelsäure, und setzt dann nur anstatt der Potasche oder Ammoniaksalz Sodalauge oder gereinigte Soda hinzu.

Der Natronalaun ist dem Kalialaun sehr ähnlich, jedoch viel löslicher als dieser; die Krystalle verwittern an der Luft und zerfallen zu einem Mehle. 10 Thle. Wasser nehmen bei gewöhnlicher Temperatur 11 Thle. desselben auf.

---

[1]) Pogg. Annal. Bd XLIV, S. 472.

Schwefelsaure Thorerde, $ThO.SO_3$, von Berzelius dargestellt. Man erhält dieselbe durch Auflösen von Thorerde in concentrirter Schwefelsäure und Verdampfen der überschüssigen Säure als weisses Pulver. Ueberlässt man die wässerige Lösung desselben mit etwas freier Schwefelsäure versetzt bei einer Temperatur von 15° C. und darunter der freiwilligen Verdunstung, so schiesst das Salz in rhomboëdrischen Krystallen daraus an mit 5 Aeq. Wasser. Diese halten sich bei 15° C. und darunter an der Luft unverändert, werden aber bei etwas höherer Temperatur milchweiss, unter Verlust von 3 Aeq. Wasser; die beiden letzten Aequivalente gehen bei 60° C. auch weg. Das Salz mit 2 Aeq. Wasser ist in Wasser um so weniger löslich, je näher dasselbe dem Siedepunkt kommt, weshalb sich beim Verdampfen einer kalt bereiteten Lösung von schwefelsaurer Thorerde mit 5 Aeq. Wasser das Salz mit 2 Aeq. Wasser in der Wärme ausscheidet und mit siedendem Wasser ausgewaschen werden kann, ohne sich bedeutend zu lösen. Beim Uebergiessen mit kaltem Wasser wird dasselbe gelöst, indem sich wieder das Salz mit 5 Aeq. Wasser bildet. Erhitzt man die Krystalle unter Wasser, so werden sie milchweiss und umgeben sich mit einer Wolke des Salzes mit 2 Aeq. Wasser, welche jedoch beim Erkalten wieder vollständig verschwindet. In Alkohol ist die schwefelsaure Thorerde unlöslich; in der Glühhitze verliert sie die Säure. — Ein basisches Salz wird erhalten, wenn man die Lösung des neutralen Salzes so lange mit Ammoniak versetzt, dass ein bleibender Niederschlag entsteht.

Schwefelsaures Thorerde-Kali, $ThO.SO_3 + KO.SO_3 + HO$, wird, nach Berzelius, am besten bereitet, indem man eine Krystallrinde von schwefelsaurem Kali in eine Lösung von schwefelsaurer Thorerde aufhängt. Die Flüssigkeit trübt sich nach und nach und das Doppelsalz scheidet sich als krystallinisches Pulver ab. Um jedoch den ganzen Thorerdegehalt vollständig auf diese Weise niederzuschlagen, muss man die Lösung des Thorerdesalzes mit einer kochend heiss gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali versetzen, so dass beim Erkalten überschüssiges schwefelsaures Kali auskrystallisirt. Das Doppelsalz ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und schwefelsaurem Kali. Aus der siedenden wässerigen Lösung krystallisirt es beim Erkalten in rectangulären Prismen, welche in gelinder Wärme ihr Wasser verlieren, ohne jedoch zu zerfallen.

Schwefelsaures Titanoxyd, $Ti_2O_3.3SO_3$, von Ebelmen erhalten durch Auflösen des Titansesquichlorürs in Schwefelsäure. Beim Verdunsten der Lösung im Vacuum über Kalk scheidet sich das Salz in violetten, krystallinischen, zerfliesslichen Massen ab; durch Kochen der Lösung wird Titansäure niedergeschlagen.

Schwefelsaure Titansäure, $TiO_2.2SO_3$, von H. Rose dargestellt; wird erhalten, wenn man fein gepulverte Titansäure mit Schwefelsäure, welche mit ihrem halben Gewichte Wasser verdünnt ist, vermischt und so lange digerirt, bis alles Wasser verdunstet ist, worauf die überschüssige Schwefelsäure verjagt wird. Die zurückbleibende Salzmasse, bestehend aus obiger Verbindung, löst sich in lauwarmem Wasser vollständig auf; aus der verdünnten Auflösung fällt beim Kochen Titansäure nieder. — Aus einer Lösung des sauren titansauren Kalis in Chlorwasserstoffsäure schlägt Schwefelsäure eine Verbindung nieder, welche, nach H. Rose, aus $9TiO_2.SO_3 + 9HO$ besteht.

Schwefelsaures Titansäure-Kali erhielt Warren beim Uebergiessen der durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali erhaltenen glasartigen Masse mit concentrirter Schwefelsäure. Nachdem der grösste Theil der letzteren bei niedriger Temperatur verdampft ist, erhält man eine krystallinische Masse, bei deren Behandlung mit Wasser sich das überschüssige saure schwefelsaure Kali auflöst, während eine beträchtliche Menge in Wasser und Chlorwasserstoffsäure schwer löslicher kleiner Krystalle zurückbleibt, welche nahezu die Zusammensetzung $KO.TiO_2 . 3SO_3$ zeigen.

Schwefelsaures Uranoxyd, neutrales, $Ur_2O_3.3SO_3$, entsteht, nach Berzelius, wenn man das drittelsaure oder zweidrittelsaure Salz in siedender concentrirter Schwefelsäure bis zur Sättigung auflöst, worauf beim Erkalten das Salz in gelben zerfliesslichen Krystallen anschiesst, welche indessen durch Wasser in zweidrittelsaures Salz zerlegt werden. Péligot konnte dieses Salz nicht erhalten und läugnet daher die Existenz desselben, nach ihm müsste es $(Ur_2O_2)O. 3SO_3$ sein.

Zweidrittelsaures Salz, $Ur_2O_3.2SO_3$, krystallisirt, nach Berzelius, aus der sauren Mutterlauge von der Behandlung des drittelsauren Salzes mit überschüssiger Schwefelsäure, wenn man dieselbe der freiwilligen Verdunstung überlässt, in gelben, strahlenförmig gruppirten Nadeln. Aus der wässerigen Lösung dieses Salzes krystallisirt das drittelschwefelsaure Uranoxyd. Péligot betrachtet diese Verbindung, um dieselbe mit seiner Uranyltheorie in Einklang zu bringen, als zweifach-schwefelsaures Uranyloxyd: $(U_2O_2)O.SO_3 + HO.SO_3$.

Drittelsaures Salz: $Ur_2O_3.SO_3$, oder, nach Péligot, neutrales schwefelsaures Uranyloxyd: $(U_2O_2)O.SO_3$. Man erhält dieses Salz durch Behandlung des Uranoxyduls oder Uranoxydoxyduls in wenig mit Schwefelsäure vermischter Salpetersäure und Verdampfen der Lösung zur Trockne, oder, nach Ebelmen, durch Behandeln des reinen salpetersauren Uranoxyds mit Schwefelsäure, Entfernung der überschüssigen Säure durch Verdampfen und Auflösen des Rückstandes in Wasser. Die bis zur Syrupsconsistenz verdampfte Lösung giebt erst nach längerem Stehen deutliche citrongelbe Krystalle des Salzes, welche sich leicht von der Mutterlauge trennen lassen. Sie enthalten, nach Ebelmen, $3^1/_2$ Aeq. Wasser; Berzelius, Péligot und Andere fanden 3 Aeq. Wasser. Die Krystalle verwittern allmälig an der Luft; in einem Strome trockener Luft längere Zeit erhitzt, verlieren sie das Wasser bis auf ein Aequivalent, welches erst bei 300° C. fortgeht. Das getrocknete Salz nimmt an der Luft wieder einen Theil des Wassers auf. In Wasser und Alkohol ist dasselbe sehr löslich. Beim Erhitzen desselben in einem Strome von Wasserstoffgas entweichen Wasser, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff und Schwefel, so dass reines Uranoxydul zurückbleibt.

Ein noch basischeres Salz kommt als Johannit bei Joachimsthal in Böhmen vor in kleinen, citrongelben, warzenförmigen Krystallen.

Schwefelsaures Uranoxyd-Ammoniumoxyd, $Ur_2O_3.SO_3 + NH_4O.SO_3 + 2HO$, oder, nach Péligot, $(Ur_2O_2)O.SO_3 + NH_4O.SO_3 + 2HO$, bildet, nach Rammelsberg, schwer lösliche, gelbe Prismen.

Schwefelsaures Uranoxyd-Kali, $Ur_2O_3.SO_3 + KO.SO_3 + 2HO$, oder $(Ur_2O_2)O.SO_3 + KO.SO_3 + 2HO$ (Péligot),

krystallisirt aus der gemischten Lösung beider Salze beim Verdampfen in schönen, citrongelben Krystallkrusten, welche sich durch Umkrystallisiren leicht reinigen lassen. Das Doppelsalz hält sich an der Luft unverändert, verliert bei 100° C. alles Wasser, und kann dann ohne Zersetzung zu erleiden bis zum Rothglühen erhitzt werden. Es ist sehr leicht löslich in Wasser (Ebelmen und Péligot). — Berzelius erhielt ein Doppelsalz von der Formel $3(Ur_2O_3 . SO_3) + 2(KO . SO_3) + HO$, durch Vermischen der Lösungen der beiden Salze in einem solchen Verhältnisse, dass das schwefelsaure Uranoxyd im Ueberschusse war. Es bildet eine unregelmässige gelbe Salzmasse, welche bei anfangendem Glühen schmilzt und sich vollständig in Wasser löst. Alkohol entzieht demselben $1/3$ des Uranoxydsalzes, indem er es in das vorhergehende Doppelsalz verwandelt. Ebelmen und Péligot konnten diese Verbindung nicht erhalten.

Schwefelsaures Uranoxyd-Natron bildet ebenfalls ein krystallisirtes Doppelsalz.

Schwefelsaures Uranoxydul, neutrales: $UrO . SO_3$. Man erhält dasselbe durch Auflösen des Uranoxyduls in concentrirter oder des Oxydulhydrats in verdünnter Schwefelsäure und Verdampfen der Lösung mit viel überschüssiger Säure zur Krystallisation. Auch die Lösung des Oxyduloxyds in überschüssiger concentrirter Schwefelsäure liefert nach dem Verdünnen und Verdampfen dieses Salz, während Oxydsalz in der Mutterlauge bleibt (Rammelsberg, Ebelmen). Am leichtesten stellt man das Salz, nach Péligot, dar durch Vermischen einer concentrirten Lösung des grünen Chlorürs mit Schwefelsäure. Die Flüssigkeit erstarrt sofort in Folge der Bildung von schwefelsaurem Uranoxydul. Nach dem Abdunsten der Chlorwasserstoffsäure im Wasserbade löst man das Salz in wenig Wasser und erhält beim freiwilligen Verdunsten prismatische Krystalle desselben. Nach Ebelmen wird diese Verbindung ebenfalls leicht und gut krystallisirt erhalten, wenn man die Lösung des grünen Oxyds in überschüssiger Schwefelsäure, welche noch mit etwas alkoholhaltigem Wasser verdünnt worden ist, in einem verschlossenen Glase dem Sonnenlichte aussetzt. In Folge der durch den Alkohol bewirkten Desoxydation des Oxydsalzes scheiden sich an den Wandungen des Gefässes Krystalle des Oxydulsalzes ab.

Das schwefelsaure Uranoxydul krystallisirt in geraden rechtwinkeligen Prismen mit zugeschärften verticalen Kanten von grüner Farbe; bisweilen erscheinen die Prismen durch Abstumpfung der Seitenkanten achtseitig. Das Salz krystallisirt am besten bei einem bedeutenden Ueberschusse an freier Schwefelsäure. Die Krystalle sind schwer löslich in Wasser und enthalten nach Péligot und Rammelsberg 4 Aeq., nach Ebelmen 2 Aeq. Krystallwasser. Sie verändern sich an der Luft nicht; beim Erhitzen entweicht das Wasser nur langsam, in höherer Temperatur auch Schwefelsäure, und es bleibt gelbes Oxydsalz, welches durch anhaltendes Glühen in Oxyduloxyd verwandelt wird. In verdünnter Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure löst sich das Salz leicht auf und wird von Wasser zersetzt.

Basisches Salz, $2UrO . SO_3 + 3HO$ (Rammelsberg), wird erhalten, wenn man das neutrale Salz mit einer grösseren Menge Wasser gelinde erwärmt, wobei sich dasselbe als hellgrünes Pulver abscheidet. Dasselbe Salz, aber mit 2 Aeq. Wasser, entsteht, nach

Ebelmen, wenn man eine Lösung des neutralen Oxydsalzes in verdünntem Weingeist dem Sonnenlichte aussetzt. Durch Kochen mit Wasser färbt es sich schwarz und wird dabei immer mehr basisch.

Schwefelsaures Uranoxydul-Ammoniumoxyd, $UrO . SO_3 + NH_4O . SO_3$, durch Verdunsten der gemischten Lösungen der einfachen Salze erhalten, bildet, nach Rammelsberg, leicht lösliche, dunkelgrüne, warzenförmige Krystallgruppirungen, aus deren Lösung sich beim Erhitzen ein basisches Oxydulsalz niederschlägt.

Schwefelsaures Uranoxydul-Kali, $2 (UrO . SO_3) + KO . SO_3 + HO$, bildet grüne, in Wasser sehr schwer lösliche Salzkrusten.

Schwefelsaures Uranoxydul-Oxyd, $UrO . SO_3 + Ur_2O_3 . SO_3$, wird erhalten durch Erhitzen des Oxyduloxyds in concentrirter Schwefelsäure und Verdampfen der überschüssigen Säure im Platintiegel. Es bildet eine hellgrüne, in Wasser lösliche Masse, welche sich beim Glühen unter Entwickelung von schwefliger Säure in gelbes lösliches Uranoxydsalz verwandelt.

Schwefelsaures Vanadinoxyd: $VdO_2 . 2SO_3$. Von Berzelius zuerst dargestellt. Man erhält dieses Salz, wenn man Vanadinsäure oder Vanadinoxyd, wie dasselbe durch Glühen des vanadinsauren Ammoniaks erhalten wird, in Schwefelsäure, welche mit ihrem gleichen Gewichte Wasser verdünnt ist, auflöst, und durch die verdünnte Lösung, um die Vanadinsäure vollständig zu desoxydiren, nachher einen Strom von Schwefelwasserstoffgas leitet. Diese Reduction kann indessen auch durch Oxalsäure bewerkstelligt werden. Beim gehörigen Verdampfen scheidet sich ein Salz in durchsichtigen, schmutzig blauen Krystallen ab, welches, nach Berzelius, vielleicht ein saures Salz ist. Nachdem man dasselbe durch Abgiessen der sauren Mutterlauge und Waschen mit absolutem Alkohol gereinigt hat, schwillt es allmälig stark auf und verwandelt sich in neutrales schwefelsaures Vanadinoxyd, ein lockeres, himmelblaues Krystallpulver darstellend, welches man mit Alkohol auswaschen kann, da dasselbe hierin fast unlöslich ist, und dann über Schwefelsäure oder Chlorcalcium trocknet. Um einigermaassen regelmässige Krystalle dieses Salzes zu erhalten, lässt man das trockene schwefelsaure Vanadinoxyd am besten zerfliessen und einige Wochen lang ruhig stehen. Ein kleiner Ueberschuss von Säure befördert die Krystallisation, indessen ist eine trockene Luft dazu unbedingt nöthig.

Das schwefelsaure Vanadinoxyd bildet meistens Gruppirungen von Prismen, zuweilen aber auch einzelne, kurze rhombische Säulen von schöner blauer Farbe, mit 4 Aeq. Wasser. Es löst sich in kaltem Wasser sehr langsam, zerfliesst an der Luft und hinterlässt beim Glühen reine Vanadinsäure. — Ein basisches Salz entsteht, nach Berzelius, durch Digeriren einer concentrirten Auflösung des schwefelsauren Vanadinoxyds mit Vanadinoxydhydrat. Dasselbe trocknet beim freiwilligen Verdunsten zu einer blauen, durchsichtigen Masse ein, welche sich bei 100°C. unter Verlust von Wasser braun färbt. Die wässerige Lösung des Salzes wird, wenn sie längere Zeit der Luft ausgesetzt ist, grün und setzt zuletzt vanadinsaures Vanadinoxyd ab, während das neutrale schwefelsaure Salz in Lösung bleibt.

Schwefelsaures Vanadinoxyd-Kali, $VdO_2 . 2SO_3 + KO . SO_3$, entsteht beim Vermischen gleicher Aequivalente der einfachen Salze und bildet eine hellblaue, gummiartige Masse.

Schwefelsaure Vanadinsäure: $VdO_3.3SO_3$. Diese Verbindung wird, nach Berzelius, erhalten durch Auflösen der Vanadinsäure in heisser Schwefelsäure, welche mit der Hälfte ihres Gewichts Wasser verdünnt ist, und Verdunsten des Säureüberschusses bei möglichst niedriger Temperatur. Sie bildet kleine rothbraune Krystallschuppen, welche an der Luft sehr schnell zu einem rostfarbenen Syrup zerfliessen, der weder von Wasser, noch von absolutem Alkohol getrübt wird. — Die wässerige Lösung trübt sich beim Kochen; die von dem Niederschlag getrennte Flüssigkeit enthält ein saures Salz, welches zu einem rothen Syrup eintrocknet. Ein in Wasser lösliches basisches Salz, $VdO_3.2SO_3$, entsteht durch Auflösen des neutralen blauen Oxydsalzes in Salpetersäure und stellt eine rothe, an der Luft zerfliessliche Salzmasse dar.

Schwefelsaures Vanadinsäure-Kali: $VdO_3.3SO_3 + KO.SO_3$. Zur Darstellung dieses Doppelsalzes überlässt man eine Auflösung von vanadinsaurem Kali, mit etwas Schwefelsäure versetzt, der freiwilligen Verdunstung, wobei es zuerst roth, dann farblos wird, und zuletzt gelbe Körner absetzt, welche aus mikroskopischen Krystallnadeln bestehen. Das Salz ist schwer löslich in Wasser und unlöslich in Alkohol (Berzelius).

Schwefelsaures Wismuthoxyd, neutrales: $Bi_2O_3.3SO_3$. Zur Darstellung desselben löst man in einem Platintiegel 1 Thl. feingeriebenes Wismuthoxyd in mindestens 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure, oder man löst metallisches Wismuth in concentrirter Säure, und erhält, nachdem alles Wasser und die freie Säure verjagt ist, die Verbindung als eine weisse, in Wasser unlösliche Salzmasse. Man darf hierbei die Temperatur nicht über 310°C. steigern, um nicht ein basisches Salz zu erhalten. Das Salz muss in einem trockenen und wohl verschlossenen Gefässe aufbewahrt werden, da es leicht Feuchtigkeit aus der Luft anzieht und in Folge dessen zersetzt wird. Durch Wasser wird daraus ein saures Salz aufgelöst und basisches Salz zurückgelassen.

Zweidrittelsaures Salz, $Bi_2O_3.2SO_3 + 3HO$ (Heintz), wird erhalten, wenn man Wismuthoxyd oder das vorhergehende Salz in warmer, durch ihr halbes Gewicht Wasser verdünnter Schwefelsäure löst; es scheidet sich beim Erkalten in feinen Krystallnadeln ab. Oder auch man versetzt eine Lösung von salpetersaurem Wismuthoxyd mit Schwefelsäure, wobei dasselbe in mikroskopischen Nadeln niederfällt. Es muss auf einem Ziegelstein im Exsiccator getrocknet werden. Beim Erhitzen oder durch Behandlung mit Wasser geht das Salz in das folgende über; von Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure wird es aufgelöst.

Drittelsaures Salz, $Bi_2O_3.SO_3 + 2HO$ (Heintz). Es entsteht aus den beiden vorigen Salzen, entweder durch Erhitzen derselben, bis sie gelb geworden sind und keine Schwefelsäure mehr entweicht, oder durch Behandeln derselben mit Wasser. Im ersten Falle erhält man das wasserfreie, im letzten das wasserhaltige Salz. Es löst sich in Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure.

Schwefelsaures Wismuthoxyd-Kali, $Bi_2O_3.3SO_3 + 3(KO.SO_3)$ (Heintz), fällt nieder, wenn man eine salpetersaure Lösung von salpetersaurem Wismuthoxyd in eine concentrirte Lösung von schwefelsaurem Kali tropft, ohne einen Ueberschuss des letzteren

anzuwenden. Der weisse pulverige Niederschlag muss auf einem Ziegelstein im Exsiccator getrocknet werden. Durch Wasser wird es zersetzt. Bei Anwendung einer verdünnten Lösung des schwefelsauren Kalis schlägt sich, nach Heintz, ein Salz nieder von der Formel: $Bi_2O_3 . 3 SO_3 + 2(KO.SO_3)$.

Schwefelsaure Wolframsäure bildet sich, wenn man eine Lösung von wolframsaurem Alkali in verdünnte Schwefelsäure tropft, und fällt als schwerer weisser Niederschlag zu Boden, welcher mit verdünnter Schwefelsäure ausgewaschen wird. Die Verbindung ist in reinem Wasser löslich.

Schwefelsaure Yttererde, $YO.SO_3$, krystallisirt sehr leicht in kleinen, 4- bis 6seitigen, schwach rosenrothen oder farblosen Säulen, welche sich wochenlang halten, ohne zu verwittern. Selbst bei 80° C. bleiben dieselben noch durchsichtig, werden aber in höherer Temperatur unter Verlust von Wasser milchweiss. Das Salz löst sich äusserst langsam selbst in warmem Wasser auf; beim Glühen verliert es $^2/_3$ der Säure und geht in basisches Salz über; in sehr starker und anhaltender Glühhitze wird alle Schwefelsäure ausgetrieben, so dass reine Yttererde zurückbleibt. Auch durch Fällen des neutralen Salzes mit überschüssigem Ammoniak wird das basische Salz erhalten.

Schwefelsaures Yttererde-Kali, $YO.SO_3 + KO.SO_3$, setzt sich beim Abdampfen der gemischten Lösungen als weisse krystallinische Salzkruste ab. Es löst sich, nach Berlin, in 16 Thln. kaltem Wasser und in 10 Thln. einer Auflösung von schwefelsaurem Kali.

Schwefelsaures Zinkoxyd, neutrales; Zinkvitriol, weisser Vitriol, weisser Galizenstein, weisser Kupferrauch; wasserfrei: $ZnO.SO_3$; krystallisirt: $ZnO.SO_3.\text{H}O + 6$ aq. Der Zinkvitriol soll bereits im vierzehnten Jahrhundert in Kärnthen aus den Zinkerzen gewonnen worden sein; im sechszehnten Jahrhundert fing man an, denselben am Harz in Goslar zu bereiten. Brandt in Schweden ermittelte 1735 die wahre Natur desselben und Mitscherlich untersuchte denselben quantitativ. Er findet sich, als secundäres Erzeugniss, in Gruben, wo Zinkblende oder blendehaltige Erze gefördert werden, theils in haar- und nadelförmigen Krystallen, theils in den Grubenwässern aufgelöst, und kann durch Eindampfen aus letzteren gewonnen werden. Zur Darstellung des Zinkvitriols im Grossen werden die Erze vorsichtig in Haufen geröstet, die Masse mit Wasser ausgelaugt und die Lauge durch Hineinwerfen von geröstetem Erze concentrirt. Nachdem sich dieselbe geklärt hat, wird sie in bleiernen Pfannen weiter eingedampft und in hölzerne Krystallisirfässer gebracht. Die erhaltenen Krystalle werden in kupfernen Kesseln in ihrem Krystallwasser geschmolzen; die durch Abschäumen gereinigte Flüssigkeit wird alsdann in hölzernen Trögen tüchtig umgerührt, und die beinahe erkaltete Salzmasse in Mulden oder Formen gedrückt, in welchen sie zu einer weissen, dem Hutzucker ähnlichen Masse erhärtet. Der so gewonnene Zinkvitriol enthält noch schwefelsaure Salze von Eisenoxydul und Eisenoxyd, Kupferoxyd, Manganoxydul, Magnesia und Kalk. Kupfer und Kadmium, wenn es darin ist, werden durch metallisches Zink ausgefällt; zur Befreiung von Eisen und Mangan sättigt man die Lösung mit Chlorgas oder versetzt sie mit unterchlorigsaurem Natron und schlägt Eisenoxyd und Manganoxyd durch Digestion

mit kohlensaurem Zinkoxyd nieder. Von schwefelsaurem Kalk und Magnesia lässt sich das schwefelsaure Zinkoxyd ziemlich leicht durch Krystallisation trennen.

Um jedoch ganz reines schwefelsaures Zinkoxyd zu erhalten, löst man Zink mit der Vorsicht in verdünnter Schwefelsäure, dass ersteres im Ueberschuss vorhanden ist, behandelt die filtrirte Lösung zur Entfernung von Eisen und Mangan mit Chlorgas, und digerirt dieselbe nach Zusatz von kohlensaurem Zinkoxyd oder von etwas kohlensaurem Natron, worauf man zur Krystallisation verdampft.

Der Zinkvitriol krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit 7 Aeq. Wasser in geraden rhombischen Prismen, welche bei langsamer Krystallisation sehr gross werden, beim raschen Erkalten einer concentrirten Lösung aber sich in kleinen, dem Bittersalze ähnlichen Nadeln absetzen. Sie besitzen einen herben, metallischen Geschmack und verwittern in trockener Luft ein wenig. Bei 100° C. verlieren sie 6 Aeq. Wasser, das letzte Aequivalent entweicht erst bei höherer Temperatur; das Salz ganz wasserfrei, ohne gleichzeitigen Verlust an Schwefelsäure zu erhalten, ist sehr schwierig. Durch sehr starke Glühhitze wird das wasserfreie Salz vollständig zerlegt unter Zurücklassung von Zinkoxyd. Der Zinkvitriol löst sich ungefähr in $2^1/_3$ Thln. kaltem und in kaum gleichen Theilen kochendem Wasser; die Lösung reagirt sauer. Nach Poggiale lösen 100 Thle. Wasser:

	Krystallisirtes Salz	Wasserfreies Salz
bei 10° C.	138,21	48,36
„ 20°	161,50	53,10
„ 30°	191,00	58,50
„ 50°	263,80	68,75
„ 100°	653,60	95,60

In absolutem Alkohol ist er unlöslich. Nach Schröder[1]) krystallisirt aus einer übersättigten Zinkvitriollösung, welche in einem Glase durch einen Baumwollenpfropfen verstopft ist, eine leichter lösliche Modification als der gewöhnliche Zinkvitriol, aber mit demselben Wassergehalte. Die überstehende Flüssigkeit ist dann noch übersättigt und giebt bei Luftzutritt Krystalle des gewöhnlichen Salzes, in welches zugleich auch die Krystalle jener löslicheren Modification übergehen.

Lässt man eine Lösung von Zinkvitriol bei einer Temperatur über 30° C. krystallisiren, so erhält man schiefe rhombische Säulen mit 6 Aeq. Wasser. Dasselbe Salz erhält man aber auch durch Erhitzen des gewöhnlichen auf 52° C. Ein schwefelsaures Zinkoxyd mit 5 Aeq. Wasser resultirt, nach Kühn, beim Kochen von feingepulvertem Zinkvitriol mit Weingeist von 0,856 specif. Gewicht. Nach Pierre und Schindler krystallisirt zwischen 35° und 50° C. ebenfalls das Salz mit 5 Aeq. Wasser. Kocht man gepulverten Zinkvitriol mit absolutem Weingeist, so entsteht ein körniges Salz mit 2 Aeq. Wasser. Dasselbe scheidet sich auch aus, wenn man eine concentrirte Lösung von Zinkvitriol mit concentrirter Schwefelsäure versetzt. Das Salz mit 1 Aeq. Wasser entsteht ausser durch Erhitzen des gewöhnlichen bis 100° C., auch, wenn man dasselbe im Vacuum über Schwefelsäure bei einer Temperatur von 20° C. stehen lässt; nach Graham scheidet sich dasselbe auch aus einer kochenden, gesättigten Lösung

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIX, S. 45.

von Zinkvitriol beim Erkalten in Krystallkörnern ab. Das Wasser desselben entweicht erst über 205° C. (Graham).

Die technische Verwendung des Zinkvitriols erstreckt sich hauptsächlich auf die Kattundruckereien; er dient ferner als Zusatz zu den Oelen bei der Bereitung von Firniss sowie zur Darstellung mehrerer Zinkpräparate, und wird als Arzneimittel besonders zu Augenwässern benutzt. Zu diesem Zwecke muss er ganz rein sein. Die erwähnten gewöhnlichen Verunreinigungen des Zinkvitriols können leicht erkannt werden und sind für die meisten technischen Verwendungen unschädlich.

Schwefelsaures Zinkoxyd, basische Salze. Alle diese basischen Salze verlieren beim Erhitzen bis fast zum Glühen ihr chemisch gebundenes Wasser, ohne aber dadurch ihr Ansehen zu verändern; werden dieselben einer stärkeren Glühhitze ausgesetzt, so erleiden sie eine solche Veränderung, dass sich nachher durch Wasser neutrales Salz ausziehen lässt, während Zinkoxyd zurückbleibt. Halbsaures Salz, $2\,ZnO.SO_3$, bildet sich, nach Schindler, wenn man Zinkoxyd und Zinkoxydhydrat oder eines der folgenden Salze mit einer concentrirten Lösung von Zinkvitriol digerirt, so lange noch etwas davon aufgelöst wird. Dieses Salz krystallisirt nicht. — Viertelsaures Salz, $4\,ZnO.SO_3 + 10\,HO$ (Schindler), krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten des vorigen in langen, biegsamen Nadeln aus. Dasselbe Salz entsteht durch unvollständige Zersetzung des neutralen Salzes mit Aetzkali als weisses, voluminöses, in kaltem Wasser unlösliches Pulver, und scheidet sich aus der kochenden wässerigen Lösung beim Erkalten in kleinen, fettig anzufühlenden Krystallen ab, welche, nach Kane, 2 Aeq. Wasser enthalten. Oder man glüht den Zinkvitriol bis zur theilweisen Zersetzung und kocht den Rückstand aus, oder man kocht eine Zinkvitriollösung mit Zinkoxyd oder Zink; man erhält beim Erkalten alsdann ebenfalls die Verbindung mit 2 Aeq. Wasser (Kühne, Schindler). — Sechstelsaures Salz, $6\,ZnO.SO_3 + 10\,HO$, wird, nach Kane, erhalten, wenn man schwefelsaures Zinkoxyd-Ammoniak ($ZnO.SO_3 + H_3N$) mit Wasser behandelt; es bleibt dabei als weisses Pulver ungelöst zurück. — Achtelsaures Salz, $8\,ZnO.SO_3$, fällt, nach Schindler, in weissen, voluminösen Flocken nieder, beim Verdünnen einer Lösung des halbsauren Salzes mit vielem Wasser; es enthält 2 Aeq. Wasser. — Die von Kalilauge in einer Zinkvitriollösung hervorgebrachten Niederschläge sind basische Salze, deren Zusammensetzung je nach der Menge des Alkalis wechselt.

Schwefelsaures Zinkoxyd-Ammoniak. Schwefelsaures Zinkoxyd und Ammoniak vereinigen sich in mehreren Verhältnissen. Die Verbindung $2\,(ZnO.SO_3) + 5\,H_3N$ entsteht beim Zusammenbringen von wasserfreiem schwefelsaurem Zinkoxyd mit Ammoniakgas und bildet ein weisses Pulver, welches von Wasser unter theilweiser Abscheidung von Zinkoxyd gelöst wird (H. Rose). — Leitet man in eine heiss gesättigte Auflösung von Zinkvitriol so lange Ammoniakgas, bis der anfangs entstandene Niederschlag wieder verschwunden ist, so scheidet sich beim Erkalten die Verbindung $ZnO.SO_3 + H_3N + HO$ in feinen halbkrystallinischen stärkemehlähnlichen Körnern ab. Bei längerem Schmelzen entweicht das Wasser daraus. — Lässt man die eben erwähnte ammoniakalische Lösung bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft verdunsten, so setzen sich daraus Krystalle von der Zusammensetzung $ZnO.SO_3 + 2\,H_3N + 4\,HO$ ab, welche beim

Trocknen 2 Aeq. Wasser verlieren und dabei rasch verwittern. Ueber 27° C. geben sie noch 1 Aeq. Wasser ab, so dass alsdann die Verbindung $ZnO.SO_3 + 2H_3N + HO$ resultirt, welche beim vorsichtigen Schmelzen eine gummiartige Masse von $ZnO.SO_3 + H_3N + HO$ giebt und endlich wasserfrei wird (Kane). — Es giebt noch mehrere derartige Verbindungen, deren Zusammensetzung indessen je nach der Menge des hinzugefügten Ammoniaks variirt. Kocht man eine heiss mit Ammoniak übersättigte Zinkvitriollösung bis der Geruch nach freiem Ammoniak verschwunden ist, so hat der entstehende Niederschlag die Zusammensetzung $4ZnO.SO_3 + 2H_3N + 4HO$ (Schindler).

Schwefelsaures Zinkoxyd-Ammoniumoxyd, $ZnO.SO_3 + NH_4O.SO_3 + 6HO$, und schwefelsaures Zinkoxyd-Kali, $ZnO.SO_3 + KO.SO_3 + 6HO$, sind farblose Doppelsalze, welche in Krystallform und Zusammensetzung mit den entsprechenden Doppelsalzen der Magnesiagruppe übereinstimmen.

Schwefelsaure Zinkoxyd-Magnesia, $ZnO.SO_3 + MgO.SO_3 + 14HO$, krystallisirt, nach Pierre, bei gewöhnlicher Temperatur in schönen, rhombischen Prismen; bei 200° C. enthält es noch 2 Aeq. Wasser. Das über 35° C. krystallisirte Salz enthält nur 10 Aeq. Wasser.

Schwefelsaures Zinkoxyd-Natron, $ZnO.SO_3 + NaO.SO_3 + 4HO$, entsteht, nach Graham, nur, wenn man concentrirte Lösungen von schwefelsaurem Zinkoxyd und zweifach-schwefelsaurem Natron zusammenmischt und zur Krystallisation eindampft. Nach Karsten bildet sich dasselbe auch aus den concentrirten Lösungen der beiden neutralen Salze; werden aber diese Lösungen stark erhitzt und rasch abgekühlt, so entsteht das Doppelsalz nicht. Es ist in feuchter Luft sehr zerfliesslich.

Schwefelsaure Zinkoxyd-Thonerde, Zinkalaun; von Kane erhalten, entspricht in der Zusammensetzung dem gewöhnlichen Alaun.

Schwefelsaures Zinnoxyd: $SnO_2.2SO_3$. Bildet sich beim Erhitzen von Zinn in überschüssiger Schwefelsäure, sowie auch durch Auflösen von Zinnoxydhydrat in dieser Säure. Nach Kraskowitz erhitzt man 1 Thl. gekörntes Zinn in einem eisernen Kessel mit 3 Thln. concentrirter Schwefelsäure, wobei man, sobald die heftige Reaction eintritt, den Kessel durch kaltes Wasser abkühlen muss. Nachdem die überschüssige Säure durch Erhitzen verjagt ist, entfernt man durch Zerreiben das noch beigemengte Zinn. Das durch Lösen des Oxydhydrats in Schwefelsäure erhaltene Salz bildet einen sauren nicht krystallisirbaren Syrup.

Schwefelsaures Zinnoxydul: $SnO.SO_3$. Wenn man überschüssiges Zinn mit concentrirter oder nur wenig verdünnter Schwefelsäure erwärmt, so erhält man eine Salzmasse von schwefelsaurem Zinnoxydul, welche sich mit brauner Farbe in kochendem Wasser löst; beim Erkalten schiesst das Salz in nadelförmigen Krystallen an. Löst man gefälltes, noch feuchtes Zinnoxydulhydrat in erwärmter, verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich das Salz beim Erkalten in blätterigen, perlmutterglänzenden Krystallen ab (Bouquet). Man kann auch eine concentrirte Lösung von Zinnchlorür mit Schwefelsäure fällen und den erhaltenen krystallinischen Niederschlag durch Umkrystal-

lisiren reinigen. Das wasserfreie Salz wird erhalten bei der Destillation von Zinnsulfuret mit Quecksilberoxyd. Es wird in der Rothglühhitze noch nicht zersetzt, während das wasserhaltige Salz beim Glühen Zinnoxyd zurücklässt. Das schwefelsaure Zinnoxydul löst sich sehr leicht in Wasser; aus dieser Lösung scheidet sich nach einiger Zeit ein weisses basisches Salz ab. Mit den schwefelsauren Alkalien bildet es Doppelsalze von sehr geringer Beständigkeit. Dieses Salz wird in Verbindung mit Zinnchlorür als Beize in der Färberei angewendet. Das sogenannte Bancroft'sche Beizmittel wird bereitet, indem man 2 Thle. Zinnspäne mit 3 Thln. gewöhnlicher Chlorwasserstoffsäure übergiesst und nach einer Stunde vorsichtig $1^1/_2$ Thle. concentrirte Schwefelsäure zumischt. Man digerirt das Gemenge auf der Sandcapelle, so lange noch Wasserstoffgasentwickelung stattfindet; nach dem Erkalten wird das Salz in Wasser gelöst, vom ungelösten Zinn getrennt und diese Lösung so weit mit Wasser verdünnt, dass 8 Thle. Lösung 1 Thl. Zinn enthalten.

Schwefelsaures Zinnoxydul-Kali scheidet sich, nach Marignac, beim Verdunsten einer gemischten Lösung von schwefelsaurem Zinnoxydul und schwefelsaurem Kali in feinen seideartigen Nadeln ab. Die Analyse ergab für die Zusammensetzung das eine Mal: $2(SnO.SO_3) + KO.SO_3$; das andere Mal: $SnO.SO_3 + KO.SO_3$. — Aus einer Mischung heisser und etwas concentrirter Lösungen von Zinnchlorür und schwefelsaurem Kali krystallisirt, nach Marignac, eine Verbindung von schwefelsaurem Zinnoxydul-Kali mit Zinnchlorür, $4(SnO.SO_3 + KO.SO_3) + Sn€l)$ in kleinen, glänzenden hexagonalen Krystallen, welche ohne Zersetzung umkrystallisirt werden kann.

Schwefelsaure Zirkonerde, neutrale, $Zr_2O_3.3SO_3$, wird erhalten, wenn man, nach Berzelius, fein gepulverte Zirkonerde, welche selbst geglüht sein kann, mit Schwefelsäure digerirt, welche nur wenig verdünnt ist, und den Ueberschuss der Säure bei einer die Glühhitze nicht erreichenden Temperatur verdampft. Das Salz löst sich langsam in kaltem, sehr schnell in kochendem Wasser, und giebt beim Abdampfen eine gummiartige Masse, ohne Spuren von Krystallisation. Enthält jedoch die Auflösung freie Schwefelsäure, so scheiden sich in dem Maasse, als die Concentration zunimmt, Krystalle von wasserhaltigem Salze aus, welche durch Weingeist von der anhängenden Säure gereinigt werden können. Erst in sehr starker Glühhitze wird das Salz zersetzt, unter Zurücklassung von reiner Zirkonerde. — Halbschwefelsaure Zirkonerde, $2Zr_2O_3.3SO_3$, bildet sich, wenn man zu einer concentrirten Auflösung des neutralen Salzes so lange Zirkonerdehydrat giebt, als dasselbe noch aufgelöst wird. Beim Abdampfen erhält man eine spröde, gummiartige Masse, welche sich in Wasser wieder auflöst. — Drittelschwefelsaure Zirkonerde, $Zr_2O_3.SO_3$, scheidet sich beim Verdünnen der Lösung des vorigen Salzes als weisses, flockiges Pulver aus, oder auch wenn man die Lösung des neutralen Salzes erst mit Weingeist und dann mit Wasser fällt (Berzelius). — Sechstelschwefelsaure Zirkonerde, $2Zr_2O_3.SO_3$, entsteht durch Sättigen eines gelösten Zirkonerdesalzes in der Siedhitze mit schwefelsaurem Kali oder durch Vermischen der Auflösung eines Zirkonerdesalzes mit einer heiss gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali. Die Verbindung scheidet

sich als weisser flockiger Niederschlag ab, und wenn man die darüber stehende Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali neutralisirt, so kann alle Zirkonerde in den Niederschlag gebracht werden (Berzelius, Hermann). Der Niederschlag enthält, nach Berzelius, stets geringe Mengen von Kali, welche er als chemisch gebunden darin annimmt, weil dieser Niederschlag nur durch das Kalisalz und nicht auch durch schwefelsaures Natron erzeugt wird. In einer Lösung von schwefelsaurem Kali ist die Verbindung nicht löslich, in reinem Wasser aber löst sie sich zum Theil auf, und beim Auswaschen damit trübt sich das Waschwasser. Wenn sich die Verbindung aus einer Flüssigkeit abscheidet, welche gekocht wurde, oder wenn man die Verbindung mit kochendem Wasser aussüsste, so enthält sie die Zirkonerde in der in Säuren unlöslichen Modification, welche durch Kochen mit Aetzkali wieder in lösliches Hydrat verwandelt wird. — Zweifach-schwefelsaures Kali löst die Zirkonerde beim Schmelzen zu einem Doppelsalze auf, welches im geschmolzenen Zustande vollkommen durchsichtig ist. Wasser zieht daraus das Kalisalz wieder aus, mit Hinterlassung des eben erwähnten schwer löslichen Zirkonerdesalzes (Berzelius).

Schwefelsaures Ammoniumoxyd verhält sich gegen Zirkonerdelösung ähnlich wie das Kalisalz.

Warren[1]) hat einige Doppelsalze der schwefelsauren Zirkonerde mit schwefelsaurem Kali dargestellt. Wenn man eine Lösung von neutraler schwefelsaurer Zirkonerde mit einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali fällt und den Niederschlag nach dem Filtriren in kaltem Wasser löst, so scheidet sich aus dieser Lösung allmälig ein neuer krystallinischer Niederschlag aus, welcher nach dem Trocknen bei 100° C. die Zusammensetzung $12\,Zr_2O_3 + KO + 10\,SO_3 + 33\,HO$ zeigt. — Ein Doppelsalz, $4\,Zr_2O_3 + 2\,KO + 7\,SO_3 + 9\,HO$, entsteht durch Fällung einer verdünnten Lösung von neutraler, schwefelsaurer Zirkonerde mit saurem schwefelsaurem Kali, sowie auch, wenn man Zirkonerde mit dem fünffachen Gewichte sauren schwefelsauren Kalis zusammenschmilzt, die Masse nach dem Erkalten mit überschüssiger Schwefelsäure behandelt, die freie Schwefelsäure bei niedriger Temperatur grösstentheils verdampft und den erkalteten Rückstand 24 Stunden lang mit ziemlich viel kaltem Wasser behandelt. Hierbei lösen sich etwa $^2/_3$ des Ganzen auf, und in diesem Auszuge bildet sich obiges Salz in feinen Krystallen, welche sammt der Mutterlauge von dem noch ungelösten Theile der Masse abgegossen werden. — Dieser letztere ist nach der Formel $2\,Zr_2O_3 + 3\,KO + 7\,SO_3 + 9\,HO$ zusammengesetzt.

II. Schweflige Säure[2]).

Syn. Monothionige Säure, vitriolsaure Luft, Schwefelgeist; *Acidum Sulphurosum*; *Spiritus sulphuris per campanum*; *Acidum vitrioli phlogisticatum; Acide sulfureux; sulfurous acid;* Zusammensetzung:

---

[1]) Poggend. Annal. Bd. CII, S. 449; Jahresber. v. Kopp u. Will 1857, S. 158.

[2]) Literatur: Faraday, Gilb. Annal. Bd. LXXV, S. 337. — Berzelius, daselbst Bd. XXXVII, S. 220; Bd. XXXVIII, S. 169. — De la Rive, Pogg. Annal. Bd. XV, S. 523. — Pierre: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVIII, S. 228. — Fordos u. Gélis, Compt. rend. T. XVI; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXIX, S. 288; Bd. XXXI, S. 402.

SO_2 oder als Hydrat $HO.SO_2$. — Nach der Gerhardt'schen Theorie ist die schweflige Säure eine zweibasische Säure und erscheint als die Verbindung des zweibasischen Radicals Thionyl, S_2O_2; das Hydrat ist dann $\left.\begin{matrix}S_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ und die wasserfreie Säure $= S_2O_2, O_2$ (H. Schiff).

Wenngleich die schweflige Säure viel früher bekannt und dargestellt war, als die Schwefelsäure, so wurde sie doch erst viel später zuerst von Stahl und später von Scheele, als eigenthümliche von der Schwefelsäure verschiedene Säure erkannt. Nach der Stahl'schen Theorie betrachtete man dieselbe als phlogistisirte Schwefelsäure. Priestley stellte sie 1775 zuerst im gasförmigen Zustande rein dar, und Gay-Lussac und Berzelius untersuchten dieselbe genauer.

Die schweflige Säure findet sich bisweilen in beträchtlicher Menge unter den dampfförmigen Exhalationsproducten mancher Vulcane. Sie kann künstlich auf mannigfache Weise gebildet werden, und zwar entweder durch Oxydation des Schwefels oder durch Desoxydation von Schwefelsäure. So bildet sich dieselbe stets beim Verbrennen des Schwefels in Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft, beim Rösten von Schwefelmetallen, beim Erhitzen des Schwefels mit vielen Metalloxyden, bei der Zersetzung der unterschwefligen Säure und Unterschwefelsäure, sowie auch vorzugsweise beim Erhitzen der Schwefelsäure mit mehreren Metallen, mit Kohle, Schwefel und organischen Substanzen.

Zur Darstellung von reinem Schwefligsäuregas übergiesst man gewöhnlich Kupfer (in Form von dünnem Blech, Draht oder Nägeln) oder Quecksilber in einem Glaskolben mit concentrirter englischer Schwefelsäure, erhitzt denselben und fängt das Gas über Quecksilber auf, oder leitet dasselbe in Wasser, von welchem es in beträchtlicher Menge absorbirt wird. Das Kupfer oder Quecksilber wird auf Kosten eines Theils des Sauerstoffs der Schwefelsäure oxydirt, so dass schwefelsaures Metalloxyd und schweflige Säure entstehen, wie aus folgender Gleichung ersichtlich ist:



$$M + 2(HO.SO_3) = MO.SO_3 + SO_2 + 2HO.$$

Bei Anwendung von Kupfer entsteht jedoch gleichzeitig etwas Schwefelkupfer. Bei der Behandlung von metallischem Kupfer mit concentrirter oder etwas verdünnter Schwefelsäure entsteht, unter Entweichen von schwefliger Säure, wasserfreies schwefelsaures Kupferoxyd, welches bei Gegenwart einer hinreichenden Menge von Wasser in Kupfervitriol übergeht und auskrystallisirt. Bei dieser Einwirkung bildet sich aber ausserdem stets ein pulverförmiger Absatz, welcher, nach Barruel, aus Schwefelkupfer besteht, nach Maumené jedoch in den verschiedenen Stadien des Processes eine verschiedene Zusammensetzung besitzt. Derselbe ist zu Anfang der Einwirkung hellbraun und besteht dann aus Halbschwefelkupfer: Cu_2S; später färbt er sich dunkler unter Bildung einer Verbindung von Halbschwefelkupfer mit Kupferoxyd. Nach Beendigung der Einwirkung zeigt dieser Absatz die Zusammensetzung: $CuS + CuO$ (Maumené). Gewöhnlich leitet man das Gas vor dem Auffangen durch eine Waschflasche mit Wasser, welches die Schwefelsäure und das mechanisch fortgerissene Kupfersalz zurückhält; will man jedoch die schweflige Säure vollkommen frei von Schwefelsäure und vollkommen trocken haben, so lässt man dieselbe durch zwei Uförmig gebogene Röhren streichen, von denen die erste grobgepulvertes schwefelsaures Kali, zur Absorption der Schwefelsäure und eines Theils des

Wassers, die andere Chlorcalcium enthält, welches die letzten Antheile des Wassers aufnimmt. Nach Marchand erhält man sehr reine schweflige Säure, besonders frei von Schwefelsäure, durch Erhitzen von Schwefel mit Kupferoxyd: $2\,CuO + 2\,S = Cu_2S + SO_2$. Man bringt zu diesem Zwecke ein Gemenge aus 3 Thln. Kupferoxyd und 1 Thl. Schwefel in eine schwerschmelzbare, an einem Ende zugeschmolzene Glasröhre, giebt darauf noch eine Lage reines Kupferoxyd hinzu und erhitzt die Röhre in einem Verbrennungsofen allmälig von vorn nach hinten zu. An die Röhre befestigt man ein Chlorcalciumrohr und verbindet damit die Gasleitungsröhre. Nach Berthier kann man die schweflige Säure auch darstellen, indem man ein inniges Gemenge aus 1 Thl. Schwefelblumen und 6 Thln. feingepulvertem Braunstein in einer Retorte oder in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt. Der Schwefel verbrennt auf Kosten eines Theils des Sauerstoffs vom Mangansuperoxyd zu schwefliger Säure, und in der Retorte bleibt Manganoxydul zurück. Das auf diese Weise bereitete Gas kann Sauerstoffgas und Kohlensäure beigemengt enthalten. —

Am einfachsten stellt man sich das Schwefligsäuregas im Kleinen für die Bereitung der wässerigen schwefligen Säure, und überhaupt in den Fällen, wo eine Beimengung eines andern Gases nicht nachtheilig ist, dar durch Erhitzen von Schwefelsäure mit grobem Kohlenpulver. Die Kohle wird hierbei theilweise zu Kohlensäure, theilweise zu Kohlenoxydgas oxydirt, welche beiden Gase nebst einer geringen Menge von Kohlenwasserstoffgas als Beimengungen der schwefligen Säure auftreten. Für die Bereitung der wässerigen schwefligen Säure sind diese Verunreinigungen ganz ohne Nachtheil, da nur das Schwefligsäuregas von Wasser aufgenommen wird und die anderen Gase hier sehr wenig löslich darin sind (Marchand).

Die schweflige Säure ist bei gewöhnlicher Temperatur und unter gewöhnlichem Luftdruck ein farbloses Gas, welches den allgemein bekannten eigenthümlich stechenden Geruch des brennenden Schwefels zeigt, auf die Respirationsorgane sehr heftig einwirkt, indem es, selbst in geringer Menge der Luft beigemengt, Husten erregt und selbst Erstickung bewirken kann. In kleinen Mengen kann jedoch dieses Gas ohne nachtheilige Wirkungen eingeathmet werden. Die schweflige Säure ist selbst nicht brennbar und kann durch unmittelbare Verbrennung nicht höher oxydirt werden. Wegen der energischen Verwandtschaft, womit der Sauerstoff darin gebunden ist, können brennbare Körper in diesem Gase nicht brennen, und brennende Körper erlöschen darin. Hierauf beruht die feuerlöschende Wirkung des brennenden Schwefels.

Die Dampfdichte der gasförmigen schwefligen Säure beträgt, nach Berzelius, 2,247; Gay-Lussac fand 2,255 und Marchand 2,041; der Berechnung nach sollte dieselbe = 2,211 sein. Die Ursache dieser Abweichung ist jedenfalls darin zu suchen, dass die schweflige Säure, gleich allen coërcibeln Gasen, in der Nähe des Verdichtungspunktes dem Mariotte'schen Gesetze nicht mehr genau folgt, indem sich ihr Volumen in der Nähe dieses Punktes verhältnissmässig weniger ausdehnt, als das der atmosphärischen Luft.

Da beim Verbrennen von Schwefel in Sauerstoffgas keine Volumenveränderung stattfindet, so muss in 1 Vol. Schwefligsäuregas 1 Vol. Sauerstoffgas enthalten sein. Zieht man nun von dem specif.

Gewicht eines Volumens schwefliger Säure das eines Volumens Sauerstoffgas ab (2,247 — 1,1056), so bleibt 1,1414 für den Schwefeldampf. Da diese letztere Zahl nahezu $^1/_2$ Vol. Schwefeldampf entspricht, wenn man das specif. Gewicht des Schwefelgases nach Deville und Troost zu 2,2 annimmt (s. S. 430), so besteht 1 Vol. Schwefligsäuregas aus 1 Vol. Sauerstoffgas und $^1/_2$ Vol. Schwefeldampf, oder da die Zusammensetzung der schwefligen Säure durch die Formel SO_2 ausgedrückt wird, aus 2 Vol. Sauerstoffgas und 1 Vol. Schwefeldampf, welche verdichtet sind zu 2 Vol. Schwefligsäuregas. Nach dem älteren specifischen Gewicht des Schwefelgases = 6,6 enthält 1 Vol. schwefliger Säure 1 Vol. Sauerstoff + $^1/_6$ Vol. Schwefelgas. — Der Ausdehnungscoëfficient des Schwefligsäuregases ist, nach Regnault, zwischen 0° und 100° C. = 0,3845, nach Magnus 0,3856.

Die schweflige Säure verdichtet sich unter gewöhnlichem Luftdruck bei einer Temperatur von — 10° C. zu einem farblosen, sehr beweglichen Liquidum. Man erhält die tropfbarflüssige schweflige Säure leicht, wenn man das vollkommen reine und trockene Gas durch eine U-förmige Röhre treten lässt, welche von einer Kältemischung aus Kochsalz und Eis oder von Glaubersalz und Chlorwasserstoffsäure umgeben und dadurch bei einer Temperatur von ungefähr — 18° bis 20° C. erhalten wird. Wenn sich eine hinreichende Menge der Säure verdichtet hat, so giesst man das Liquidum zur Aufbewahrung in eine starke, an einem Ende zugeschmolzene, am andern so ausgezogene Glasröhre, dass der obere Theil als Trichter zum Eingiessen geeignet ist. Der erste Tropfen, welcher in den untern Raum gelangt, verflüchtigt sich sogleich und treibt die Luft aus, so dass sich die Dämpfe der schwefligen Säure, wenn man die Röhre in eine Kältemischung stellt, verflüssigen. Sobald das Rohr zu drei Vierteln mit der Flüssigkeit angefüllt ist, schmilzt man dasselbe an dem ausgezogenen Theile mit der Löthrohrflamme zu. — Zur Darstellung kleinerer Mengen flüssiger schwefliger Säure kann man sich einer Kugelröhre bedienen, welche mit einer Kältemischung umgeben ist. Die Kugelröhre muss vorher zu beiden Seiten der Kugel ausgezogen werden, damit man sie nachher durch die Löthrohrflamme leicht zuschmelzen kann. — Nach Faraday kann man zur Verdichtung des Schwefligsäuregases auch folgendes Verfahren einschlagen. Man kittet eine Röhre aus grünem Flaschenglas, von $^1/_6$ bis $^1/_4$ Zoll äusserem Durchmesser und $^1/_{40}$ bis $^1/_{30}$ Zoll Dicke, an ein Metallrohr, welches luftdicht an einer Stopfbüchse durch den oberen Theil einer Glasglocke reicht, die auf den Teller der Luftpumpe aufgesetzt werden kann. In diese Röhre wird die gasförmige schweflige Säure so lange eingepumpt, bis ein Druck von 4 bis 5 Atmosphären erreicht ist. Um das Gas vollkommen zu trocknen, lässt man dasselbe durch ein Glasrohr gehen, welches von einer Kältemischung umgeben ist und worin sich alle Feuchtigkeit absetzt. — Nach Wach destillirt man in einer langen, an beiden Enden zugeschmolzenen und in der Mitte gebogenen Glasröhre ein Gemisch aus 1 Thl. Schwefel und 5 Thln. wasserfreier Schwefelsäure durch gelindes Erwärmen des diese Mischung enthaltenden Schenkels, während der andere Schenkel durch eine Kältemischung abgekühlt wird. Das Destillat muss zur Befreiung von Schwefelsäure mehrmals zurückgegossen und von Neuem destillirt werden.

Die auf die eine oder die andere Weise verdichtete schweflige Säure ist ein sehr dünnflüssiges, leicht bewegliches, farbloses und durch-

sichtiges Liquidum, dessen Dichtigkeit bei — 20° C. 1,4911 beträgt (Pierre); nach Faraday ist dieselbe 1,42, nach Bussy 1,45. Die flüssige schweflige Säure zeigt, nach Faraday, ungefähr dasselbe Lichtbrechungsvermögen wie Wasser; nach De la Rive ist dasselbe etwas grösser. Unter gewöhnlichem Luftdruck siedet dieselbe bei — 10° C. (Faraday), oder bei — 8° C. (Pierre); die Spannkraft ihres Dampfes beträgt, nach Bunsen, bei 0° ungefähr 2 Atmosphären, bei 10° C. über 3 und bei 20° C. gegen 6 Atmosphären.

Faraday giebt folgende Tabelle über die beobachteten Spannkräfte der schwefligen Säure:

Temperatur C.	Atmosphären.	Temperatur C.	Atmosphären.
— 10,00°	1,00	+ 8,89°	2,06
— 7,22	1,12	+ 13,33	2,42
— 5,00	1,23	+ 17,78	2,76
— 3,33	1,33	+ 23,01	3,28
0	1,53	+ 32,22	4,35
+ 0,56	1,57	+ 37,78	5,16.

Da die flüssige schweflige Säure an der Luft sehr rasch verdampft, so ist sie im Stande, eine bedeutende Temperaturerniedrigung in ihrer Umgebung zu bewirken und eignet sich daher sehr gut zur Erzeugung bedeutender Kältegrade. Giesst man etwas flüssige schweflige Säure auf die mit Baumwolle umwickelte Kugel eines Quecksilberthermometers, so kommt das Quecksilber zum Gefrieren; nimmt man statt dessen ein Weingeistthermometer, so fällt dasselbe auf — 57° C., wenn die Temperatur vorher + 10° C. betrug; es gelingt sogar, die Temperatur bis auf — 68° C. zu erniedrigen, wenn man die Operation unter der Glocke der Luftpumpe vornimmt. Leitet man Chlorgas, Ammoniakgas oder Cyangas durch eine Kugelröhre und benetzt die mit Baumwolle umwickelte Kugel derselben mit der flüssigen Säure, so verdichten sich jene Gase zu Flüssigkeiten. Wenn man die flüssige Säure für sich verdunsten lässt, so kann sich dieselbe sogar bei gewönlicher Temperatur der Luft noch längere Zeit flüssig erhalten, weil nämlich der verdunstende Antheil den noch nicht verdunsteten sehr bedeutend abkühlt. Giesst man die flüssige Säure in Wasser, dessen Temperatur einige Grade über 0° beträgt, so verdampft sogleich ein Theil derselben, während ein anderer Antheil sich in dem Wasser auflöst, und noch ein anderer als schwerer, ölartiger Körper zu Boden sinkt. Berührt man letztern mit einem festen Körper unter dem Wasser, so fängt die Säure an zu kochen, und in Folge dessen erstarrt das Wasser an der Oberfläche manchmal selbst durch die ganze Masse hindurch. Ob diese feste Masse bloss Eis oder vielleicht ein Hydrat der schwefligen Säure ist, wurde bis jetzt noch nicht näher untersucht.

Auch im festen Aggregatzustande ist die schweflige Säure bekannt; zur Darstellung derselben bringt man, nach Bussy, die flüssige Säure unter der Glocke der Luftpumpe rasch zum Verdunsten, wobei gleichzeitig der zurückbleibende Antheil zu einer weissen, flockigen Masse erstarrt. Nach Mitchell erstarrt die flüssige Säure bei einer Temperatur von — 80° C., wenn man das dieselbe enthaltende Gefäss in ein Gemenge von fester Kohlensäure und Aether setzt. Faraday beobachtete, dass die schweflige Säure bei — 76,11° C. zu einer krystallinischen, durchsichtigen und farblosen Masse erstarrt, deren specifisches Gewicht höher ist als das der flüssigen Säure.

Das Schwefligsäuregas wird von Wasser in reichlicher Menge aufgelöst; nach Thomson nimmt 1 Vol. Wasser bei 16° C. 33 Vol. des Gases auf, nach Davy 30 Vol., nach Dalton 20 Vol., nach Th. Saussure bei 18° C. 44 Vol. Nach Bunsen absorbirt 1 Vol. reines Wasser von 0° C. nahe 80 Vol. Gas (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 37). Diese Auflösung des Gases in Wasser führt den Namen: Wässerige schweflige Säure, früher *Spiritus sulphuris per campanum*, und wird am einfachsten dargestellt, indem man Schwefligsäuregas, bereitet aus Schwefelsäure und grobem Kohlenpulver, so lange in kaltes Wasser leitet, als noch Absorption stattfindet. Man giebt zu diesem Zwecke concentrirte englische Schwefelsäure und so viel Kohlenpulver in einen Kolben, dass die Masse dickflüssig, aber nicht breiig wird und erhitzt auf einem Drahtbleche über freiem Feuer oder in einer Sandkapelle. Bevor man das sich entwickelnde Gas in das Absorptionsgefäss treten lässt, leitet man dasselbe durch eine Lösung von schwefelsaurem Natron, um es von anhängender Schwefelsäure zu befreien. Die wässerige schweflige Säure ist eine farblose Flüssigkeit von 1,0513 (Thomson) oder 1,04 (Berthollet) specif. Gewicht, welche ganz den Geruch des Gases besitzt und einen säuerlich schrumpfenden Geschmack hat. An der Luft verdunstet das Gas allmälig daraus, viel schneller jedoch beim Erwärmen, obgleich die letzten Antheile desselben erst durch lange anhaltendes Kochen vollständig entfernt werden können. Bei längerem Aufbewahren absorbirt die schweflige Säure nach und nach Sauerstoff und verwandelt sich in Schwefelsäure; soll daher die wässerige schweflige Säure vollkommen frei von Schwefelsäure sein, so muss zu ihrer Darstellung frisch ausgekochtes, in verschlossenen Gefässen erkaltetes Wasser verwendet, die Absorptionsflasche ganz damit angefüllt und das Gas möglichst rasch hineingeleitet werden. Die gesättigte Säure wird dann in ganz damit angefüllten Flaschen aufbewahrt. — Weingeist löst das Schwefligsäuregas noch in weit grösserer Menge als Wasser.

Die schweflige Säure verbindet sich auch chemisch mit Wasser und bildet damit ein Hydrat: $SO_2 + 15\,HO$ (Schönfeld)[1]); $SO_2 + 9\,HO$ (Pierre). De la Rive fand in demselben etwa 20 Proc., Pierre 27,9 Proc., Döpping 24 bis 25,6 Proc. schweflige Säure. Man erhält das Hydrat durch Einleiten von reinem schwefligsaurem Gase in mittelst Schnee oder Eis abgekühltes Wasser, oder auch, wenn man eine ganz gesättigte Lösung des Gases in Wasser längere Zeit bei einer Temperatur von 0° erhält (Pierre). Hierbei scheidet sich die Verbindung in blätterig-krystallinischen Massen oder, nach Schönfeld, in Würfeln mit abgestumpften Kanten ab. Die Krystallisation findet oft erst beim Schütteln statt. Die Krystalle schmelzen bei 3,4° C. ohne merkliche Gasentwickelung und entstehen wieder beim Abkühlen der Flüssigkeit auf 0° C. Schönfeld fand bei zehn Versuchen im Mittel 18,6 Proc. schweflige Säure; die Formel $SO_2 + 15\,HO$ verlangt 19,16 Proc. — Das Schwefligsäurehydrat bildet sich auch, nach Pierre, wenn man in eine auf — 6° bis — 8° C. erkältete Röhre zugleich wenig Wasserdampf und einen grossen Ueberschuss von schwefliger Säure einleitet. Man erhält so eine reichliche Menge verwirrter und undurchsichtiger Krystalle.

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCV, S. 19 ff.; Jahresber. v. Liebig u. Kopp f. 1855, S. 308.

Die auf die eine oder andere Art dargestellten Krystalle werden zwischen kaltem Fliesspapier gepresst, um sie von der anhängenden Flüssigkeit zu trennen. Sie schmelzen bei 4° C. unter Ausgabe von schwefliger Säure. Wirft man dieselben in eine Platinschale, welche eine Temperatur von 20° bis 25° C. hat, so zischen sie wie ein Tropfen Wasser, auf rothglühendes Eisen gegossen.

Das Schwefligsäuregas kann durch blosses Erhitzen für sich nicht zersetzt werden, wohl aber bei Gegenwart solcher Körper, welche, wie Kohle, Kalium, Wasserstoff u. s. w., grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff haben. Wenn man daher ein Gemenge von schwefliger Säure und Wasserstoffgas durch ein rothglühendes Porcellanrohr leitet, so bildet sich Wasser, und Schwefel wird abgeschieden. Schwefelwasserstoff entzieht der schwefligen Säure bei Gegenwart von Wasser den Sauerstoff theilweise, indem sich unter gleichzeitiger Abscheidung von Schwefel Pentathionsäure bildet; sind jedoch beide Gase vollkommen trocken, so äussern sie bei gewöhnlicher Temperatur keine Wirkung auf einander.

Sauerstoffgas übt auf gasförmige schweflige Säure, wenn beide Gase vollständig trocken sind, bei gewöhnlicher Temperatur keine Wirkung aus; lässt man aber das Gemenge beider Gase durch eine erhitzte Glasröhre gehen, worin sich etwas Platinschwamm befindet, so bildet sich wasserfreie Schwefelsäure. Dagegen wirkt die schweflige Säure auf solche Sauerstoffverbindungen, in welchen der Sauerstoff nicht sehr fest gebunden ist, als äusserst kräftiges Desoxydationsmittel, indem sie denselben mit grosser Leichtigkeit den Sauerstoff ganz oder theilweise entzieht, so dass in den meisten Fällen Schwefelsäure entsteht. So wird aus der Jodsäure Jod, aus der selenigen Säure Selen, aus der tellurigen Säure Tellur niedergeschlagen; ferner wirkt die schweflige Säure zerstörend auf die grüne oder rothe Farbe des *Chamaeleon minerale* unter Abscheidung von Manganoxyd oder Bildung von Manganoxydulsalz; auf gleiche Weise werden Kupferoxydsalze in Oxydulsalze verwandelt, Arsensäure in arsenige Säure, Bleisuperoxyd in schwefelsaures Bleioxyd (bei Anwendung von trockenem Gas und trockenem Hyperoxyd unter Licht- und Wärmeentwickelung), Salpetersäure in Untersalpetersäure, und bei Gegenwart von Wasser in Stickoxydgas. Aus den Auflösungen derjenigen Metalle, welche, wie Gold, Silber, Quecksilber, nur wenig Verwandtschaft zum Sauerstoff haben, schlägt die schweflige Säure das Metall nieder; aus einer Lösung von Zinnchlorür in Chlorwasserstoffsäure fällt durch Einwirkung der schwefligen Säure nach und nach braunes Schwefelzinn nieder. Mit Phosphorwasserstoff bildet dieselbe bei gewöhnlicher Temperatur Schwefelphosphor und Wasser; phosphorige Säure giebt beim Erhitzen mit wässeriger schwefliger Säure Phosphorsäure und Schwefelwasserstoff; letzterer wirkt nun seinerseits auf die überschüssige schweflige Säure und bewirkt die Bildung von Wasser, nebst gleichzeitiger Abscheidung von Schwefel (Wöhler). Einige Metalle, wie Zink, Zinn und Eisen, entziehen einer wässerigen Lösung der schwefligen Säure einen Theil ihres Sauerstoffs, so dass neben schwefligsaurem Salz gleichzeitig unterschwefligsaures Salz entsteht.

Chlorgas und schweflige Säure, in völlig trockenem Zustande, üben bei gewöhnlicher Temperatur und im zerstreuten Tageslichte keine Wirkung auf einander aus; bringt man aber beide Gase im feuchten Zu-

stande zusammen, oder leitet man in wässerige schweflige Säure Chlorgas, so werden unter Zerlegung des Wassers, Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure gebildet. Ein Gemenge von trockenem Chlorgas und Schwefligsäuregas verwandelt sich bei längerer Einwirkung des intensiven Sonnenlichtes in Chlorschwefelsäure (s. unter Schwefelsäure, S. 504).

Wird gasförmige schweflige Säure über Phosphorperchlorid geleitet, so bildet sich eine das Licht stark brechende Flüssigkeit, nach Persoz uud Bloch und nach Kremers durch einfache Verbindung der Elemente, daher $PCl_5 S_2 O_4$; nach Schiff ist die Flüssigkeit ein Gemenge von Phosphoroxychlorid mit Thionylchlorid (s. unten S. 591).

Die meisten organischen Farbstoffe werden durch die schweflige Säure gebleicht oder entfärbt. Diese Wirkung liegt nach der bisherigen Ansicht in zwei Ursachen begründet; entweder wird nämlich der Farbstoff zerstört, indem die schweflige Säure demselben Sauerstoff entzieht, oder die schweflige Säure verbindet sich mit dem unveränderten Farbstoff zu einer farblosen Verbindung, aus welcher dann erstere durch eine stärkere Säure ausgetrieben werden kann, so dass der Farbstoff wieder unverändert abgeschieden wird. Letzteres scheint namentlich bei einer durch schweflige Säure gebleichten Rose der Fall zu sein, welche durch Eintauchen in verdünnte Schwefelsäure ihre ursprüngliche rothe Farbe wieder erhält.

Aus Schönbein's Untersuchungen scheint jedoch hervorzugehen, dass die bleichende Wirkung der schwefligen Säure nicht sowohl in einer Desoxydation als vielmehr in einer Oxydation des Farbstoffes zu suchen ist; da die wässerigen Lösungen derselben oder die der schwefligsauren Alkalien, wenn sie mit atmosphärischer Luft in Berührung sind, den Sauerstoff der Luft unter Einwirkung des Lichtes sehr rasch ozonisiren, und denselben dadurch zu Oxydationswirkungen äusserst geschickt machen. Man darf daher, gestützt auf die Erfahrungen Schönbein's, annehmen, dass sowohl bei der Naturbleiche als auch bei der Kunstbleiche, sei es unter Anwendung von Chlor oder von schwefliger Säure, der ozonisirte Sauerstoff es ist, welchem die bleichenden Eigenschaften zukommen.

Diese entfärbende Kraft der schwefligen Säure findet in der Technik Anwendung, um wollene und seidene Stoffe, dann Stroh, Badeschwämme, überhaupt solche organische Körper, welche durch Chlor gefärbt oder zerstört werden, zu bleichen. Zu diesem Zwecke taucht man die zu bleichenden Stoffe entweder in eine wässerige Lösung der schwefligen Säure, oder, wie es in der Regel geschieht, man hängt die feuchten Stoffe in einer verschlossenen Kammer auf, in welcher in einer Schale Schwefel verbrannt wird. In gleicher Weise werden auch Weiden- und Strohgeflechte gebleicht. Die bleichende Wirkung der schwefligen Säure wird auch mit Vortheil benutzt, um Flecken aus Weisszeug zu entfernen, welche von Rothwein, Heidelbeeren, überhaupt durch rothe Fruchtsäfte entstanden sind. Man braucht die befleckten Stellen nur anzufeuchten und über brennende Schwefelfäden oder einige angezündete Schwefelhölzer zu halten; nachher muss das Zeug gut abgewaschen werden, um die entstandene Schwefelsäure fortzuschaffen, welche sonst ihrerseits auf den Stoff zerstörend einwirkt.

Das praktische Verfahren bei dem Bleichen von Wollenstoffen mittelst schwefliger Säure ist folgendes: Die auf Walzen zu je vier

Stück aufgewickelten Wollenzeuge müssen zuerst durch ein Sodabad hindurchgeführt werden, welches aus 19½ Pfund Sodakrystallen auf 100 Pfund Wasser bereitet, und auf 50°C. erhitzt ist. Wenn die Stoffe 10 bis 20 Minuten darin verweilt haben, lässt man sie während 15 bis 20 Minuten mit einer aus 18 Pfund Seife auf 100 Pfund heisses Wasser bereiteten Seifenlauge in Berührung. Auf je vier Stück Zeuge giebt man 6 Liter der Lauge. Hierauf hängt man die zu bleichenden Stoffe 8 bis 10 Stunden lang in der Schwefelkammer auf, worin auf je 40 Stück Zeug 14 Pfund Schwefel verbrannt werden. Aus der Schwefelkammer gelangen die Stücke in ein zweites Sodabad von 45° C., welches nur ein Sechstel der obigen Stärke besitzt, und verweilen hier etwa 10 Minuten. Nachdem dieselben ein zweites Seifenbad von 50° C. passirt haben, welches auf 4 Stück 4 Liter Lauge enthält, kommen sie in ein Bad von lauem Wasser und werden, nachdem sie tüchtig ausgerungen worden sind, zum zweiten Male 8 bis 10 Stunden lang in der Schwefelkammer aufgehängt. Es wiederholt sich hierauf derselbe Cyclus von Operationen, welchem ein drittes Aufhängen in der Schwefelkammer folgt. Nachdem nunmehr die Stoffe noch ein Soda- und ein Lauwasserbad passirt haben, zieht man dieselben schliesslich durch ein Blaubad, worin sich Thonerdehydrat und Indigocarmin nebst einer sehr schwachen Seifenlösung befinden.

Ein anderes, etwas einfacheres und dabei doch vortheilhafteres Verfahren ist folgendes: Die gewaschenen Stücke Wollenzeug werden zweimal durch ein Soda- und Seifenbad von 60° bis 65°C. gezogen, worin für je 40 Stücke 40 Pfund krystallisirte Soda und 8 Pfund Seife aufgelöst sind. Alsdann werden dieselben in lauwarmem Wasser gewaschen, zweimal durch eine Sodalauge von 60° bis 65° C. gezogen, worin 20 Pfund Sodakrystalle gelöst sind, abermals in lauem Wasser ausgewaschen und hierauf 10 Stunden lang in der Schwefelkammer aufgehängt, worin auf je ein Stück Zeug ½ Pfund Schwefel verbrannt wird. Nach abermaligem Auswaschen in lauwarmem Wasser zieht man die Stoffe zweimal durch eine Sodalauge, worin 14 Pfund krystallisirte Soda gelöst sind, und zweimal durch eine etwas schwächere Lauge. Die Temperatur beträgt in beiden Fällen 60° bis 65° C. Man wäscht nunmehr mit heissem Wasser aus und hängt zum zweiten Male in der Schwefelkammer auf, worin jetzt auf jedes Stück Zeug ⅓ Pfund Schwefel verbrannt wird. Bevor man die Stoffe nunmehr in das Blaubad bringt, werden sie noch einmal in lauem Wasser ausgewaschen.

Zum Bleichen der abgekochten oder degummirten Seide hängt man dieselbe im feuchten Zustande in grossen Kästen auf, worin auf 20 Pfund Seide 1 Pfund Schwefel verbrannt wird. Will man ganz weisse Seide erzielen, so giebt man etwa 4 Schwefelungen von je 12 bis 16 Stunden.

Die schweflige Säure ist ferner, nach Berthier und Döpping, zur Trennung mancher Metalle und Metalloxyde in der analytischen Chemie geeignet; in neuerer Zeit hat dieselbe durch Bunsen [1]) eine noch höhere Bedeutung gewonnen zur volumetrischen Bestimmung einer ganzen Reihe von Körpern. Das Princip, worauf sich die Bunsen'sche Methode gründet, beruht darauf, eine dem zu bestimmenden Stoffe

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVI, S. 265.

äquivalente Menge Jod auszuscheiden, und dieses mittelst schwefliger Säure volumetrisch zu bestimmen (vergl. 2te Aufl. Bd. I, S. 917).

Auch in der Medicin findet die schweflige Säure ihre Anwendung; sie wird namentlich in französischen Hospitälern benutzt bei Hautkrankheiten. Der ganze Körper des Kranken, mit Ausnahme des Kopfes, oder auch nur ein Theil des Körpers wird den Dämpfen der durch brennenden Schwefel erhaltenen schwefligen Säure ausgesetzt.

Endlich dient die schweflige Säure noch zur Darstellung der Polythionsäuren und vorzüglich zur Fabrikation der Schwefelsäure.

Abkömmlinge der schwefligen Säure.

Chlorschwefelsäure s. unter Schwefelsäure, S. 504.

Thionylchlorid. Zusammensetzung: $S_2O_2Cl_2$. Diese Verbindung wurde von H. Schiff[1]) erhalten durch fractionirte Destillation der durch Einwirkung von wasserfreier schwefliger Säure auf Phosphorchlorid entstehenden Flüssigkeit, welche Kremers, Persoz und Bloch für schwefligsaures Phosphorsuperchlorid, $PCl_5 . S_2O_4$, hielten[2]). Nach Carius[3]) erhält man diese Verbindung in grösster Menge und im Zustande möglichster Reinheit, wenn man ein Gemenge von gleichen Aequivalenten schwefligsaurem Kalk und Phosphoroxychlorid in einem zugeschmolzenen Glasrohr längere Zeit auf 140⁰ bis 150⁰ C. erhitzt. Die neben dem phosphorsauren Kalk erhaltene Flüssigkeit besteht zu zwei Dritteln aus Thionylchlorid, welches durch Destillation leicht von Phosphoroxychlorid befreit werden kann. Der Siedepunkt liegt bei 78⁰ bis 80⁰ C. — Das Thionylchlorid besitzt, wie Schwefelkohlenstoff, ein ausserordentlich starkes Lichtbrechungsvermögen und ist vollkommen farblos. In Wasser sinkt es anfangs unter, zersetzt sich aber alsbald mit grosser Heftigkeit zu schwefliger Säure und Chlorwasserstoffsäure (Schiff, Carius). Wendet man aber warmes Wasser an, oder nur etwa das gleiche Volumen kaltes Wasser, so scheidet sich unter heftigem Aufkochen etwas Schwefel ab, während die Lösung in diesem Falle neben der schwefligen Säure auch noch Schwefelsäure enthält (Carius). Alkalien zersetzen die Verbindung ebenfalls in schweflige Säure und Chlorwasserstoffsäure; in Berührung mit Alkohol bildet sich, unter Erwärmung und Entwickelung von Chlorwasserstoffsäuredämpfen, äthyloxydschweflige Säure. Das Thionylchlorid riecht erstickend nach schwefliger Säure.

Trockenes Ammoniakgas wirkt so heftig darauf ein, dass sich das Ganze unter Abscheidung von Schwefel rothbraun färbt. Leitet man jedoch einen langsamen Strom von Ammoniakgas in das Thionylchlorid und kühlt gut ab, so erhält man einen fast weissen, unkrystallinischen Körper, welcher, ein Gemenge von Salmiak und Thionylamid, $(H_2N)_2 + S_2O_2$ oder $\left.\begin{matrix}S_2O_2\\H_4\end{matrix}\right\}N_2$, ist, entstanden nach der Gleichung: $\left.\begin{matrix}S_2O_2\\Cl_2\end{matrix}\right\} + 4\,H_3N = \left.\begin{matrix}S_2O_2\\H_4\end{matrix}\right\}N_2 + 2\,NH_4Cl$ (Schiff). Bei Behandlung mit Wasser zersetzt sich das Gemenge und die Lösung ent-

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CII, S. 111. — Jahresber. v. Kopp u. Will 1857. S. 105. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXX, S. 297. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVI, S. 329.

hält neben Salmiak schwefligsaures Ammoniak. Alkalien bewirken eine fast momentane Zersetzung unter Entwickelung von Ammoniak; Säuren entwickeln aus der Verbindung schweflige Säure.

Schwefligsaure Salze[1]). Die schweflige Säure ist eine schwache Säure, so dass ihre Salze von den meisten anderen Säuren zerlegt werden. Sie bildet mit den Basen neutrale Salze $RO . SO_2$ oder $2\,RO . S_2O_4 = \left.\begin{matrix} S_2O_2 \\ R_2 \end{matrix}\right\} O_4$; saure Salze, hauptsächlich $RO . HO\, 2\,SO_2$ oder $RO . HO . S_2O_4 = \left.\begin{matrix} S_2O_2 \\ R . H \end{matrix}\right\} O_4$; und basische Salze; letztere sind jedoch nur sehr wenig gekannt.

Die schwefligsauren Salze werden im Allgemeinen dargestellt durch Zersetzung der entsprechenden, in Wasser gelösten oder suspendirten kohlensauren Salze mittelst gasförmiger schwefliger Säure oder durch Wechselzersetzung der schwefligsauren Alkalien mit löslichen Salzen anderer Basen, oder endlich durch Auflösen eines Oxyds oder eines Metalles in wässeriger schwefliger Säure. Bei der Einwirkung der letzteren auf Metalle findet nur in wenigen Fällen eine Wasserstoffentwickelung statt, nämlich nur bei der Auflösung der Alkalimetalle. Andere Metalle lösen sich ohne Wasserstoffgasentwickelung in der wässerigen schwefligen Säure auf, indem gleichzeitig, durch Einwirkung des Wasserstoffs im *status nascens* auf die schweflige Säure, Schwefelwasserstoff oder, wenn dieser nicht durch das vorhandene Metallsalz zersetzt wird, unterschweflige Säure entstehen. Gehört das mit schwefliger Säure behandelte Metall zur Classe derjenigen, deren Schwefelverbindungen aus sauren Lösungen gefällt werden, so ist das Endresultat der Einwirkung schwefligsaures Metalloxyd und Schwefelmetall; behandelt man aber ein Metall, dessen Schwefelverbindung aus saurer Lösung nicht gefällt wird, mit schwefliger Säure, so erhält man als Endresultat schwefligsaures und unterschwefligsaures Salz (Fordos und Gélis).

Man erkennt die schwefligsauren Salze im Allgemeinen leicht an dem charakteristischen Geruch der schwefligen Säure bei Zusatz einer stärkeren Säure, sowie an dem eigenthümlich schrumpfenden Geschmack, welchen die in Wasser löslichen Alkalisalze besitzen. Die Salze der anderen Basen sind entweder schwerlöslich oder unlöslich; die löslichen reagiren alkalisch. An der Luft verwandeln sich dieselben, sei es im feuchten Zustande oder in Lösung, durch Absorption von Sauerstoff in schwefelsaure Salze; dieselbe Einwirkung zeigen Salpetersäure und besonders Chlor bei Gegenwart von Wasser. Erhitzt man die schwefligsauren Salze in fester Form, so findet eine Zersetzung in der Weise statt, dass sich $^3/_4$ des Salzes in schwefelsaures Salz und $^1/_4$ in Schwefelmetall verwandeln. Das Löthrohrverhalten ist ganz dasselbe wie bei den schwefelsauren Salzen. In den Lösungen der schwefligsauren Salze bringt Chlorbarium einen weissen in Chlorwasserstoffsäure löslichen Niederschlag von schwefligsaurem Baryt hervor; es bleibt jedoch fast immer etwas schwefelsaurer Baryt ungelöst, weil die schwefligsauren Salze selten völlig frei sind von schwefelsauren Salzen. Werden Auflösungen von schwefligsauren Salzen mit den Lösungen einiger metallischer Salze zusammengebracht, in welchen die Verwandtschaft zwischen Metall

---

[1]) Muspratt, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. L, S. 259; Bd. LXIV, S. 240. — Rammelsberg, Pogg. Annal. Bd. LXVII, S. 245 u. 391.

und Sauerstoff nicht stark ist, so erleiden die Oxyde eine Reduction; so wird z. B. aus dem salpetersauren Silberoxyde beim Kochen mit schwefligsaurem Alkali Silber, aus dem Goldchlorid, jedoch nur beim Kochen mit einem gleichzeitigen Ueberschusse von Chlorwasserstoffsäure, Gold reducirt.

Die schwefligsauren Alkalien vereinigen sich mit schwefligsauren Metalloxyden sehr häufig zu Doppelsalzen; besonders interessant und wichtig sind die von Bertagnini zuerst dargestellten Doppelverbindungen derselben mit den Aldehyden, insofern uns dadurch ein einfaches Mittel geboten ist, einmal zur Erkennung der Aldehyde, dann aber auch zur Reindarstellung derselben auf bedeutend leichtere Weise, als dies bisher der Fall war.

Schwefligsaures Aethyloxyd, Schwefligsäureäther, $C_4H_5O . SO_2 = \left.\begin{matrix} S_2O_2 \\ (C_4H_5)_2 \end{matrix}\right\} O_4$ wurde 1846 von Ebelmen und Bouquet dargestellt durch Einwirkung von absolutem Alkohol auf Chlorschwefel. Am besten bringt man den Chlorschwefel in eine tubulirte Retorte und setzt den absoluten Alkohol tropfenweise hinzu, so lange noch eine heftige Reaction stattfindet, begleitet von Wärmeentwickelung, Entbindung von Chlorwasserstoffsäure und einer reichlichen Abscheidung von Schwefel, und destillirt darauf mit eingesenktem Thermometer. Bei ungefähr 80° C. kommt die Flüssigkeit ins Sieden; zuerst gehen Alkohol und Dämpfe von Chlorwasserstoffsäure über; zwischen 150° und 170° C. destillirt das schwefligsaure Aethyloxyd über und wird gesondert aufgefangen. Dieses wird durch wiederholte Destillation leicht rein, und constant bei 160° C. siedend erhalten.

Das schwefligsaure Aethyloxyd ist ein farbloses Liquidum von 1,085 specif. Gewicht bei 16° C., von eigenthümlich pfeffermünzartigem, ätherischem Geruch und anfangs kühlendem, nachher brennendem Geschmack, mit einem Nachgeschmack von schwefliger Säure. Die Dampfdichte beträgt 4,78. Diese Verbindung ist mit Alkohol in allen Verhältnissen mischbar, und wird daraus durch Wasser wieder gefällt, zerlegt sich jedoch, mit letzterem in Berührung, nach und nach in schweflige Säure und Alkohol. Sie lässt sich schwer und nur durch vorhergehendes Erwärmen entzünden und verbrennt mit bläulicher Flamme. Von trockenem Chlorgas wird der Schwefligsäureäther schon im zerstreuten Lichte, unter Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure, zersetzt; zur vollständigen Zersetzung ist jedoch intensives Sonnenlicht erforderlich. Die Zersetzungsproducte sind vorzüglich Kohlensesquichlorid, C_2Cl_3, Trichloracetoxylchlorid, $(C_4O_2Cl_4)$ und Chlorschwefelsäure, SO_2Cl; die beiden ersten Körper sind als secundäre Zersetzungsproducte des Trichloracetyloxybichlorids: C_4Cl_5O, zu betrachten.

Schwefligsaures Ammoniumoxyd, neutrales: $NH_4O . SO_2 + HO$. Zur Darstellung desselben leitet man, nach Muspratt, schweflige Säure und Ammoniakgas, beide im feuchten Zustande, in absoluten Alkohol; nach etwa 10 Minuten erfüllt sich die ganze Flüssigkeit mit weissen seideglänzenden Krystallen dieses Salzes, welche zwischen Fliesspapier getrocknet werden. Es reagirt stark alkalisch, besitzt einen unangenehmen kaustischen Geschmack und löst sich nur sehr langsam in Wasser auf. Die Krystalle werden an der Luft anfangs feucht, später aber wieder trocken, indem sie sich in schwefelsaures

Salz verwandeln. Das Salz giebt beim Erhitzen erst Wasser, dann Ammoniak und verwandelt sich in saures Salz.

Saures Salz: $NH_4O . 2\,SO_2$. Wird beim Erhitzen des vorigen als seidenartiges Sublimat erhalten; ausserdem schlägt sich dasselbe als feiner Gries nieder, wenn man feuchtes Ammoniakgas und Schwefligsäuregas zusammen in Aether leitet. Es ist wasserfrei, reagirt nicht auf Pflanzenfarben, verliert an der Luft einen grossen Theil der schwefligen Säure und verwandelt sich nach einiger Zeit fast völlig in schwefelsaures Ammoniumoxyd. Das saure schwefligsaure Ammoniumoxyd löst sich in Wasser und Alkohol leicht auf und besitzt einen kühlenden Salzgeschmack. Beim Erhitzen in einer Röhre beschlägt sich der obere Theil derselben mit Wasser; schweflige Säure entweicht, und an den Wänden condensirt sich ein schönes Salz, vielleicht $2(H_3N . SO_2) + HO$ oder $NH_4O . SO_2 + H_3N$ (Muspratt). — Leitet man schweflige Säure in Ammoniakflüssigkeit bis zum Verschwinden jedes Geruches, und fügt dann absoluten Alkohol hinzu, so scheidet sich nach einiger Zeit eine glänzende, weisse Krystallmasse ab, welche, über Schwefelsäure getrocknet, alkalisch reagirt und schwach nach Ammoniak riecht; die Zusammensetzung dieser Verbindung ist: $2(NH_4O . SO_2) + H_3N + 3\,HO$ (Muspratt).

Schwefligsaures Antimonoxyd, $SbO_3 . 3\,SO_2$, wird, nach Berzelius, erhalten durch Digeriren von Antimonoxyd mit schwefliger Säure, oder auch durch Einleiten gasförmiger schwefliger Säure in Antimonchlorid. Es bildet ein weisses unlösliches Pulver.

Schwefligsaurer Baryt, $BaO . SO_2$, entsteht, nach Muspratt, durch doppelte Zersetzung von schwefligsaurem Natron mit salpetersaurem Baryt als weisses geschmackloses Pulver. Aus einer Lösung in erwärmter wässeriger schwefliger Säure krystallisirt das Salz in sechsseitigen Prismen, welche sich an der Luft nicht verändern. Beim Erhitzen unter Luftabschluss hinterlässt es, nach Rammelsberg, schwefelsauren Baryt und Schwefelbarium.

Schwefligsaure Beryllerde, $Be_2O_3 . 3\,SO_2$, wird erhalten durch Auflösen von Beryllerdehydrat in schwefliger Säure. Das Salz ist in Wasser leicht löslich und wird beim Kochen nicht zersetzt.

Schwefligsaures Bleioxyd, $PbO . SO_2$, wird dargestellt entweder durch Wechselzersetzung oder durch Einleiten von schwefliger Säure in eine Bleizuckerlösung. Es ist ein weisses, unlösliches, wasserfreies Pulver, weches beim Glühen schweflige Säure abgiebt und sich in ein Gemenge von schwefelsaurem Bleioxyd und Schwefelblei verwandelt. Man hat es als Surrogat für Bleiweiss empfohlen (Richardson).

Schwefligsaures Ceroxydul, $CeO . SO_2$, wird erhalten durch Auflösen von kohlensaurem Ceroxydul in wässeriger schwefliger Säure. Es krystallisirt in Nadeln (Klaproth).

Schwefligsaures Chromoxyd, $2\,Cr_2O_3 . 3\,SO_2 + 16\,HO$, entsteht, nach Danson, wenn man frisch gefälltes Chromoxydhydrat in Wasser suspendirt und einen Strom von schwefliger Säure durchleitet. Aus der klaren Lösung scheidet sich das Salz als gelbes Pulver ab. Nach Muspratt löst sich Chromoxyd leicht in wässeriger schwefliger Säure, aus welcher Lösung durch Alkohol, oder auch schon bei gelindem Erhitzen ein grünlich weisses Pulver niederfällt, welches beim Erhitzen schweflige Säure entwickelt. — Nach Berthier bildet sich beim Einleiten von schwefliger Säure in eine Lösung von neutralem

chromsaurem Kali ein brauner Niederschlag, welcher sich allmälig grün färbt und zu einer grünen Flüssigkeit auflöst, aus welcher sich beim Kochen ein basisches Salz niederschlägt.

Schwefligsaures Didymoxyd: $DiO . SO_2 + 2 HO$. Man löst stark geglühtes, in Wasser suspendirtes Didymoxyd durch Einleiten von schwefliger Säure auf; die rosenrothe Lösung trübt sich beim Erhitzen unter Abscheidung eines voluminösen, leichten Niederschlags, welcher sich beim Erkalten wieder auflöst. Verjagt man dagegen die überschüssige schweflige Säure durch Kochen, so wird der Niederschlag pulverig und röthlich weiss, und löst sich nun nicht mehr beim Erkalten auf (Marignac).

Schwefligsaures Eisenoxyd. Das neutrale Salz, $Fe_2 O_3 . 3 SO_2$, ist in fester Form nicht dargestellt. Setzt man zu einer schon sehr verdünnten Eisenoxydsalzlösung die Lösung eines schwefligsauren Alkalis, so entsteht eine blutrothe Lösung von schwefligsaurem Eisenoxyd; ebenso löst sich in Wasser vertheiltes Eisenoxydhydrat beim Einleiten von schwefliger Säure, oder auch das frisch gefällte Eisenoxydhydrat in wässeriger schwefliger Säure zu einer solchen blutrothen Flüssigkeit auf. Diese rothe Farbe verschwindet jedoch bald wieder, indem in Folge der desoxydirenden Wirkung der schwefligen Säure schwefelsaures Eisenoxydul entsteht. Ein halbsaures Salz, $2 Fe_2 O_3 . 3 SO_2$, schlägt Alkohol aus jener Lösung als einen gelbbraunen wasserhaltigen Niederschlag zu Boden, welcher sich an der Luft zu löslichem schwefelsaurem Eisenoxyd oxydirt (Berzelius). Nach Koene suspendirt man zur Darstellung dieses Salzes frisch gefälltes Eisenoxydhydrat in Wasser, und leitet, während man das Gefäss mit einer Kältemischung umgiebt, einen Strom von schwefliger Säure hindurch. Das klare Filtrat wird mit dem gleichen Volumen 90- bis 95procentigen Alkohol versetzt und der entstandene Niederschlag mit Alkohol ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Man erhält auf diese Weise einen strohgelben zerreiblichen Körper, welcher durch Wasser in schweflige Säure und drittelsaures Salz zerlegt wird, nach und nach an der Luft zu einem syrupartigen, rubinrothen Liquidum zerfliesst, und zuletzt wieder zu durchscheinenden Schüppchen eintrocknet.

Drittelsaures Salz, $Fe_2 O_3 . SO_2 + 6 HO$, entsteht durch Behandlung des vorigen Salzes mit Wasser. Lässt man die Auflösung des Eisenoxyds in schwefliger Säure mehrere Tage an der Luft stehen, so schlägt sich dieses Salz als rothbrauner Niederschlag mit 7 Aeq. Wasser zu Boden (Muspratt, Koene). Wird dagegen jene Lösung zum Sieden erhitzt, so fällt ein strohgelber ocherartiger Niederschlag nieder, welcher, nach Koene, $3 Fe_2 O_3 . SO_2 + 7 HO$ ist, und an der Luft keine Veränderung erleidet.

Setzt man zu der blutrothen Lösung, welche entsteht, wenn man Eisenoxydhydrat in Wasser suspendirt und einen Strom schwefliger Säure hindurchleitet, Aetzkali, so entsteht ein gelber krystallinischer Niederschlag, welcher, nach Muspratt, eine Doppelverbindung von drittelschwefligsaurem Eisenoxyd und neutralem schwefligsaurem Kali, $Fe_2 O_3 . SO_2 + 2 (KO . SO_2) + 5 HO$, ist.

Eine andere Verbindung mit saurem schwefligsaurem Kali, $Fe_2 O_3 . SO_2 + KO . 2 SO_2$, bildet sich, nach Koene, wenn man das alkoholische Filtrat von der Bereitung des halbsauren Salzes mit sehr

38*

verdünnter Kalilauge versetzt. Es bildet einen nach dem Trocknen intensiv gelben Niederschlag.

Schwefligsaures Eisenoxydul, $FeO.SO_2 + 3 HO$, wird neben einer äquivalenten Menge unterschwefligsaurem Eisenoxydul erhalten durch Auflösen von Eisenfeile in wässeriger schwefliger Säure, unter Luftabschluss, (Fordos und Gélis). Beim Verdampfen dieser Lösung im Vacuum über Schwefelsäure schiesst zuerst das schwefligsaure Eisenoxydul in blassgrünen Krystallen an, oder man kann es auch durch luftfreien Alkohol aus dieser Lösung in Gestalt eines weissen Pulvers niederschlagen. Man erhält das Salz ebenfalls durch Auflösen von frisch gefälltem kohlensaurem Eisenoxydul in schwefliger Säure. Die fast farblosen Krystalle lösen sich nur schwierig in Wasser, in reichlicher Menge aber in wässeriger schwefliger Säure, und verwandeln sich an trockener Luft langsam, an feuchter sehr schnell in schwefelsaures Salz (Muspratt).

Schwefligsaures Goldoxyd-Kali: $AuO_3 . 3 SO_2 + 5 (KO.SO_2) + 5 HO$, oder auch $KO . AuO_3 + 4 (KO . 2 SO_2) + 5 HO$. Diese Verbindung wird erhalten, wenn man zu einer vorher schwach alkalisch gemachten Lösung von goldsaurem Kali tropfenweise eine Lösung von schwefligsaurem Kali setzt. Hierbei färbt sich die Lösung braun und das obige Doppelsalz scheidet sich in schönen gelben Krystallnadeln ab. Nach Fremy könnte diese Verbindung eine aus Gold, Schwefel und Sauerstoff bestehende Säure enthalten und als goldschwefligsaures Kali betrachtet werden. Das Salz ist unlöslich in alkalischer Flüssigkeit; in Wasser löst es sich unter Zersetzung, indem schweflige Säure frei wird und eine Abscheidung von Gold stattfindet. Säuren wirken gleichfalls zersetzend. Beim Erhitzen hinterlässt es Gold und schwefelsaures Kali (Fremy).

Schwefligsaures Goldoxydul-Natron, $AuO . SO_2 + 3 (NaO . SO_2) + 5 HO$, ist eine farblose Flüssigkeit, welche durch Alkohol niedergeschlagen, bei auffallendem Lichte gelb wie Knallgold, bei durchfallendem Lichte roth wie Goldpurpur erscheint. Salpetersaures Silberoxyd erzeugt in der Lösung einen Niederschlag von der Farbe des chromsauren Bleioxyds und bildet mit Bleisalzen eine rothe, vollkommen unlösliche Verbindung (Himly).

Schwefligsaures Iridiumoxydul (saures) mit Chlorkalium: $IrO . 2 SO_2 + 3 KCl$. Diese von Claus entdeckte Doppelverbindung wird erhalten durch Behandlung des Doppelsalzes von zweifach-schwefligsaurem Iridiumoxydul und schwefligsaurem Kali mit Chlorwasserstoffsäure. Aus der hellgelben Lösung krystallisirt jenes Doppelsalz beim Abdampfen in blassgelben Prismen, welche sich sehr leicht in Wasser lösen, einen stechenden, etwas süsslich zusammenziehenden Geschmack besitzen und sich beim Glühen zerlegen, unter Entwickelung von schwefliger Säure und Zurücklassung eines Gemenges von Iridium, Chlorkalium und schwefelsaurem Kali.

Schwefligsaures Iridiumoxydul (saures) mit schwefligsaurem Kali: $IrO . 2 SO_2 + 3 (KO . SO_2) + 5 HO$. Diese Verbindung bildet sich bei der Einwirkung von schwefligsaurem Kali auf Kaliumiridiumsesquichlorid neben mehreren anderen Verbindungen. Zur Darstellung derselben löst man 1 Thl. Kaliumiridiumsesquichlorid in 12 Thln. Wasser, vermischt die Flüssigkeit mit einer Lösung von $^1/_2$ Thl. kohlensaurem Kali, welche zuvor vollkommen mit schwefliger

Säure neutralisirt worden ist, und erhitzt in einer Porcellanschale, bis die olivengrüne Farbe der Flüssigkeit in Roth übergegangen ist. Nachdem nach einigen Tagen die rothe Verbindung ($2KO.SO_2 + 2KCl + IrO.S_2O_4Cl$) herauskrystallisirt ist, dampft man die Mutterlauge mit einem grossen Ueberschusse von schwefligsaurem Kali auf ein geringes Volumen ein, wobei sich obige Verbindung als weisses Pulver abscheidet. Dasselbe wird auf einem Filter so lange mit destillirtem Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser mit Chlorbarium einen in Chlorwasserstoffsäure löslichen Niederschlag giebt. Im reinen Zustande bildet diese Doppelverbindung ein weisses, krystallinisches, in Wasser fast unlösliches, geschmackloses Pulver, welches von Chlorwasserstoffsäure, unter Entwickelung von schwefliger Säure, leicht in die vorige Verbindung verwandelt wird. Das Salz löst sich in Kalihydrat, und aus dieser Lösung scheidet sich nach längerem Erhitzen blaues Iridiumoxydhydrat aus (Claus).

Schwefligsaures Kadmiumoxyd, $CdO.SO_2$. Vertheilt man kohlensaures Kadmiumoxyd in Wasser und leitet einen Strom schwefliger Säure hindurch, so erhält man beim Abdampfen der Lösung das wasserfreie Salz in undeutlich krystallinischer Form (Rammelsberg). Setzt man zu der Lösung des kohlensauren Salzes in schwefliger Säure absoluten Alkohol, so entsteht ein thonerdeähnlicher Niederschlag; lässt man diesen in der Flüssigkeit stehen, so setzt sich das obige Salz nach und nach in schönen silberglänzenden Krystallen ab, welche 2 Aeq. Krystallwasser enthalten, in Wasser wenig löslich sind und von verdünnten Säuren leicht aufgenommen werden (Muspratt). Das Salz oxydirt sich sehr langsam und hält sich in einem verschlossenen Glase Monate lang unverändert. Beim Erhitzen entwickelt es schweflige Säure und hinterlässt einen gelblichen Rückstand von Kadmiumoxyd, Schwefelkadmium und schwefelsaurem Kadmiumoxyd. Das schwefligsaure Kadmiumoxyd bildet sich auch beim Auflösen von Kadmium in schwefliger Säure, allein hierbei entsteht immer gleichzeitig Schwefelkadmium (Fordos und Gélis).

Schwefligsaures Kadmiumoxyd-Ammoniak, $2(CdO.SO_2) + H_3N$, bildet sich, nach Rammelsberg, beim Auflösen des vorigen Salzes in flüssigem Ammoniak und scheidet sich beim Erkalten als krystallinisches Pulver oder in kleinen, glänzenden Prismen ab, welche nach Ammoniak riechen, und durch Wasser zersetzt werden, indem sich kadmiumfreies schwefligsaures Ammoniak auflöst. Muspratt konnte diese Verbindung nicht erhalten.

Schwefligsaures Kadmiumoxyd-Ammoniumoxyd, $CdO.SO_2 + NH_4O.SO_2$, wird, nach Schüler, erhalten, indem man eine Lösung von Chlorkadmium mit überschüssigem Ammoniak bis zur Lösung des anfangs entstandenen Niederschlags versetzt, und diese Lösung mit reiner schwefliger Säure sättigt. Hierbei scheidet sich das Doppelsalz als weisser krystallinischer Niederschlag aus, welcher in reinem Wasser, selbst beim Kochen, fast unlöslich ist. Die Krystalle erscheinen unter dem Mikroskope als rhombische Prismen. Verdünnte Chlorwasserstoffsäure entwickelt daraus schweflige Säure, während Kalilauge schon in der Kälte Ammoniak frei macht. An der Luft erhitzt, entlässt die Verbindung schwefligsaures Ammoniumoxyd, während ein Gemenge von Kadmiumoxyd mit schwefelsaurem Salze zurückbleibt.

Schwefligsaures Kali, 1) neutrales: $KO.SO_2 + 2HO$. Zur

Darstellung dieses Salzes leitet man einen Strom Schwefligsäuregas durch eine verdünnte Auflösung von kohlensaurem Kali, bis alle Kohlensäure ausgetrieben ist, und bringt die Lösung unter eine Glocke über Schwefelsäure. Nach einigen Tagen hat sich das Salz in grossen schiefen Rhombenoctaëdern ausgeschieden. Die Krystalle zerfliessen etwas an der Luft, lösen sich sehr leicht in Wasser, wenig in Alkohol, reagiren stark alkalisch und besitzen einen bittern Geschmack. Beim Erhitzen blähen sie sich auf, und in höherer Temperatur entweicht schweflige Säure, während ein Rückstand von schwefelsaurem Kali gemengt mit Schwefelkalium und etwas freiem Kali bleibt (Muspratt).

2) Saures Salz, $KO.SO_2 + HO.SO_2$, entsteht durch Uebersättigen einer warmen ziemlich concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali mit schwefliger Säure; beim Erkalten oder auf Zusatz von absolutem Alkohol schlägt es sich als eine weisse Masse von Krystallnadeln nieder. Lässt man die Flüssigkeit in einer verkorkten Flasche mehrere Wochen stehen, so schiessen daraus grössere rhombische Prismen des Salzes an. Diese Verbindung hat einen unangenehmen schwefligen Nachgeschmack, reagirt neutral, verliert an der Luft fortwährend einen Theil der Säure und verwandelt sich nach längerer Zeit in neutrales schwefelsaures Kali. Beim Abdampfen ihrer Lösung erhält man, indem gleichfalls ein Theil der Säure entweicht, ein Gemenge von saurem und neutralem Salze, und nach länger fortgesetztem Kochen bleibt nur das letztere zurück (Muspratt, Rammelsberg).

3) Wasserfreies saures Salz, $KO.2SO_2$, wird erhalten, indem man einen Strom schwefliger Säure durch eine warme concentrirte Lösung von kohlensaurem Kali leitet, bis das Aufbrausen aufhört und die Flüssigkeit eine grünliche Farbe annimmt. Das Salz setzt sich alsdann beim Erkalten in harten körnigen Krystallen ab, welche auf einem Filter gesammelt, mit Alkohol ausgewaschen und zwischen Fliesspapier getrocknet werden. Es löst sich sehr langsam in Wasser, in Aether gar nicht und in Alkohol sehr wenig, besitzt einen nicht unangenehmen Salzgeschmack und ist luftbeständig. Beim Erhitzen giebt es schweflige Säure und Schwefel, während schwefelsaures Kali zurückbleibt (Muspratt).

Schwefligsaurer Kalk, $CaO.SO_2$, fällt als weisser unlöslicher Niederschlag beim Vermischen der Lösungen von schwefligsaurem Natron mit Chlorcalcium. Vertheilt man denselben in Wasser und leitet einen Strom schwefliger Säure durch die Flüssigkeit, so krystallisirt nach mehrtägigem Stehen der Lösung über Schwefelsäure das wasserhaltige Salz in sechsseitigen Prismen mit 2 Aeq. Wasser aus (Muspratt), nach Rammelsberg ist es $2(CaO.SO_2) + HO$.

Anstatt des oben erwähnten Niederschlages kann man auch kohlensauren Kalk in Wasser suspendiren und so lange schweflige Säure hindurchleiten, bis die Kohlensäure vollständig ausgetrieben ist, wobei das Salz als weisses krystallinisches Pulver zurückbleibt (Rammelsberg). Der schwefligsaure Kalk besitzt einen zusammenziehenden Schwefelgeschmack, überzieht sich an der Oberfläche mit feinen, seideglänzenden Efflorescenzen von schwelfelsaurem Kalk und giebt beim Erhitzen Wasser, schweflige Säure und Schwefel, mit Zurücklassung von Gyps und Schwefelcalcium (Muspratt, Rammelsberg).

Schwefligsaures Kobaltoydul: $CoO.SO_2$. Kohlensaures Kobaltoxydul löst sich, in Wasser suspendirt, leicht beim Einleiten

von schwefliger Säure. Behandelt man die Lösung mit Alkohol, so fällt ein rother flockiger Niederschlag, welcher, nach Muspratt, wahrscheinlich neutrales Salz mit 1 Aeq. Wasser ist. Aus der aufgekochten Lösung oder aus der Lösung von in Wasser vertheiltem Kobaltoxydulhydrat in schwefliger Säure erhielt Muspratt, nachdem die Lösung aufgekocht worden und in einer verschlossenen Flasche zum Erkalten stehen gelassen war, rothe körnige Krystalle mit 5 Aeq. Krystallwasser. Dampft man diese rothe Auflösung in einer Retorte in einem Strom von Wasserstoffgas ein, so setzen sich, unter Entwickelung von schwefliger Säure, kleine pfirsichblüthrothe Krystalle ab, welche in Wasser fast unlöslich sind und 3 Aeq. Wasser enthalten (Rammelsberg). Wenn bei fortgesetztem Abdampfen keine Ausscheidung jenes Salzes mehr stattfindet und der Inhalt nach dem Erkalten nicht mehr nach schwefliger Säure riecht, so tritt dieses von Neuem ein, sobald das Erhitzen wieder beginnt; gleichzeitig schlägt sich ein hellrosenrothes Pulver nieder, welches sich an der Luft sehr rasch bräunt und wahrscheinlich ein basisches Salz ist (Rammelsberg). Uebergiesst man das pfirsichblüthrothe Salz mit Ammoniak, so wird es blau und löst sich theilweise mit rothbrauner Farbe unter Zurücklassung eines grünen Körpers. Alkohol schlägt aus der Lösung ein gelbes, krystallinisches Pulver nieder, welches Ammoniak, schweflige Säure und wahrscheinlich Kobaltoxyd, Co_2O_3, enthält (Rammelsberg).

Schwefligsaures Kupferoxydul, $Cu_2O . SO_2$. Kupferoxydulhydrat verwandelt sich beim Uebergiessen mit wässeriger schwefliger Säure in braunrothes schwefligsaures Kupferoxydul (Böttger).

Chevreul, sowie später Muspratt hielten das rothe Salz, welches beim Zusammentreffen von Kupferoxyd mit wässeriger schwefliger Säure entsteht, für schwefligsaures Kupferoxydul, und Bourson glaubte dieses Salz erhalten zu haben durch Wechselwirkung der Lösungen von zweifach-schwefligsaurem Kali und Kupfervitriol. Allein Rammelsberg erkannte zuerst, dass jenes rothe Salz nicht reines schwefligsaures Kupferoxydul, sondern ein Doppelsalz von schwefligsaurem Kupferoxydul und schwefligsaurem Kupferoxyd sei (s. d. S. 602).

Nach den neuesten Untersuchungen von Rogojski wird das reine schwefligsaure Kupferoxydul erhalten, wenn man das Doppelsalz von schwefligsaurem Kupferoxydul und schwefligsaurem Ammoniumoxyd in Wasser suspendirt und anhaltend Schwefligsäuregas hindurchleitet. Dabei verwandelt sich jenes Salz in ein unlösliches mennigrothes Pulver, welches sich beim Sieden der Flüssigkeit als rothes, aus mikroskopischen, octaëdrischen Krystallen bestehendes Pulver abscheidet, dessen Zusammensetzung ist: $Cu_2O . SO_2 + HO$. Dieses Salz gleicht im Aeussern dem rothen Doppelsalze, ist aber heller, nur in der Krystallform deutlich von demselben verschieden, wie sich unter dem Mikroskope leicht erkennen lässt. Das schwefligsaure Kupferoxydul erscheint in deutlichen quadratischen Säulen oder Octaëdern, während das Doppelsalz in schiefen Prismen krystallisirt. In Chlorwasserstoffsäure wird dieses Salz in Kupferchlorür verwandelt und von Ammoniak zu einer farblosen Flüssigkeit aufgelöst, ohne im ersten Falle Kupferchlorid und im zweiten Falle eine blaue Lösung zu bilden.

Schwefligsaures Kupferoxydul-Ammoniumoxyd, $Cu_2O.SO_2 + NH_4O . SO_2$, von Rogojski dargestellt. Fügt man zu einer Lösung von schwefligsaurem Ammoniak eine Lösung von schwefelsaurem

Kupferoxyd, so entsteht ein braungelber, im Ueberschusse der Kupfervitriollösung besonders beim Erwärmen wieder verschwindender Niederschlag. Aus dieser Lösung scheidet sich obige Verbindung in farblosen oder gelblichen das Licht stark brechenden Blättchen aus; ist die Lösung concentrirt, so entsteht ein körniger rehfarbiger Niederschlag. Dieselbe Verbindung erhält man sehr leicht, wenn man schwefelsaures Kupferoxyd durch überschüssiges schwefligsaures Ammoniumoxyd zersetzt und in die braune Flüssigkeit bis zur Entfärbung schweflige Säure einleitet; alsdann scheiden sich dieselben farblosen Blättchen ab. Oder auch, man löst schwefligsaures Kupferoxydul-Kupferoxyd in Ammoniak und leitet einen Strom von schwefliger Säure durch die Flüssigkeit, wobei man jedoch die schweflige Säure nicht zu lange einwirken lassen darf, weil das Doppelsalz eine Veränderung erleidet, indem sich schwefligsaures Kupferoxydul bildet (Rogojski). Am schönsten erhält man die Blättchen, wenn man nicht Schwefligsäuregas durch die erwähnten Lösungen leitet, sondern wenn man letztere in wässerige schweflige Säure giesst (Otto). Dieses Salz ist wahrscheinlich identisch mit dem schon von Böttinger dargestellten schwefligsauren Kupferoxydul-Ammoniumoxyd, $2 (Cu_2O . SO_2) + NH_4O . SO_2 + 2 HO$. Er erhielt dasselbe, indem er eine Lösung von Kupfervitriol mit einem grossen Ueberschusse von schwefligsaurem Ammoniumoxyd und so viel schwefliger Säure versetzte, dass keine Fällung entstand, und dann gelinde erwärmte. Hierbei schied sich das Salz in farblosen, stark lichtbrechenden Blättchen aus.

Das Doppelsalz löst sich nicht in kaltem Wasser; beim Sieden mit Wasser wird schweflige Säure entwickelt und Kupferoxydul abgeschieden; bei Einwirkung von Schwefelsäure zersetzt sich dasselbe sogleich in schwefelsaures Kupferoxyd und metallisches Kupfer. In einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd verwandelt es sich sogleich in das rothe Doppelsalz von schwefligsaurem Kupferoxydul-Oxyd (s. S. 602).

Ein anderes Doppelsalz von der Formel $Cu_2O.SO_2 + 7 (NH_4O.SO_2) + 10 HO$ entsteht, nach Péan de Saint-Gilles, durch Behandlung von Kupferchlorür mit einem Ueberschusse von schwefligsaurem Ammoniumoxyd; es krystallisirt in prismatischen Nadeln. An feuchter Luft absorbirt dasselbe rasch Sauerstoff, färbt sich dabei blau und riecht nach Ammoniak; durch Sättigen der Lösung dieses Salzes mit schwefliger Säure entsteht die von Böttinger und Rogojski dargestellte Doppelverbindung: $Cu_2O . SO_2 + NH_4O . SO_2$. Péan de Saint-Gilles konnte durch längere Einwirkung auf dieses letztere Salz das schwefligsaure Kupferoxydul nicht erhalten.

Schwefligsaures Kupferoxydul-Eisenoxydul-Eisenoxyd-Natron, $Cu_2O . SO_2 + 2 (FeO . SO_2) + Fe_2O_3 . 2 SO_2 + NaO . SO_2 + 16 HO$, wurde von A. Stromeyer[1]) dargestellt. Diese Verbindung entsteht, wenn man eine Auflösung von 2,49 Grm. (2 Aeq.) Kupfervitriol und 5,56 Grm. (4 Aeq.) Eisenvitriol in 100 CC. Wasser mit einer Lösung von neutralem schwefligsaurem Natron versetzt. Der anfangs entstehende Niederschlag löst sich wieder auf zu einer dunkelpurpurrothen Flüssigkeit, aus welcher sich nach einigen Stunden die obige Verbindung in kleinen schwarzen Krystallen absetzt, welche bei durchfallendem Lichte dunkel purpurroth erscheinen. Die Bildung

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIX, S. 237.

des Doppelsalzes lässt sich nach folgender Gleichung erklären:
$2(CuO.SO_3) + 4(FeO.SO_3) + 7(NaO.SO_2) =$
$[Cu_2O.SO_2 + 2(FeO.SO_2) + Fe_2O_3.2SO_2 + NaO.SO_2] + SO_2 + 6(NaO.SO_3)$.
— Setzt man der purpurrothen Lösung noch schweflige Säure hinzu, so geht die Farbe in Hellgrün über; bei längerem Stehen an der Luft färbt sich jedoch die Flüssigkeit von oben nach unten wieder purpurn und scheidet schliesslich jene Krystalle ab, welche getrocknet und zerrieben ein kastanienbraunes Pulver liefern. Bei 100°C. getrocknet, hält das Salz noch 4 Aeq. Wasser zurück. Es löst sich leicht in verdünnter Schwefelsäure mit blauer Farbe, ohne dass dabei eine Abscheidung von metallischem Kupfer stattfindet, indem sich nämlich Eisenoxyd zu Oxydul reducirt und auf Kosten des hierbei frei werdenden Sauerstoffes, das Kupferoxydul zu Kupferoxyd oxydirt. In verdünnter Chlorwasserstoffsäure löst sich die Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur mit grüner Farbe, ohne Ausscheidung von Kupferchlorür. Erhitzt man aber, nach Zusatz von etwas Kochsalz, zum Kochen, so bildet sich, unter Entfärbung der Lösung, Kupferchlorür, welches im Kochsalz gelöst bleibt, und Schwefelsäure. Es löst sich in etwa 1000 Thln. Wasser. Beim Erhitzen im Wasserbade giebt das Salz viel Wasser ab, und färbt sich schwarzbraun; in höherer Temperatur entlässt es noch mehr Wasser nebst schwefliger Säure. Glüht man den Rückstand an der Luft und behandelt ihn dann mit Wasser, so erhält man eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, schwefelsaurem Eisenoxydul und schwefelsaurem Natron, während Eisenoxyd mit sehr schön rother Farbe ungelöst zurückbleibt. Das Salz erleidet beim längeren Aufbewahren eine Zersetzung, indem sich viel Schwefelsäure darin erzeugt. — Eine directe Bestimmung des gebundenen Wassers war weder durch Erhitzen des Salzes mit chromsaurem Bleioxyde in einem Glasrohre, noch durch Eintrocknen mit einer Lösung von neutralem chromsaurem Kali und Glühen der Masse möglich, indem das erhaltene Wasser stets sauer reagirte und Schwefelsäure enthielt.

Schwefligsaures Kupferoxydul-Kali, $Cu_2O.SO_2 + 2(KO.SO_2)$, entsteht nach Chevreul und Muspratt, wenn man schwefligsaures Kali zu einer ziemlich concentrirten Lösung von schwefelsaurem oder salpetersaurem Kupferoxyde setzt. Es bildet einen gelblichen Niederschlag, der beim Kochen mit Wasser in die Verbindung $3(Cu_2O.SO_2) + 3(CuO.SO_2) + 2(KO.SO_2)$ übergeht. — Rammelsberg erhielt ein Doppelsalz von der Zusammensetzung $Cu_2O.SO_2 + 8(KO.SO_2) + 16HO$, ohne jedoch die Möglichkeit auszuschliessen, dass die Verbindung noch unverbundenes Kalisalz enthalten könne. Die Darstellung dieser Verbindung ist wegen der ausserordentlich leichten Zersetzbarkeit schwierig. Man digerirt den gelbbraunen, beim Vermischen eines Kupferoxydsalzes mit schwefligsaurem Kali in der Kälte entstehenden Niederschlag noch feucht mit einer concentrirten Lösung von schwefligsaurem Kali. Derselbe löst sich darin leicht zu einer farblosen Flüssigkeit auf, welche bei hinreichender Menge des Alkalis ohne Trübung gekocht werden kann. Aus dieser Auflösung scheidet sich auf Zusatz von Alkohol eine schwere Flüssigkeit ab, aus welcher das Doppelsalz im Vacuum über Schwefelsäure in undeutlichen Krystallen anschiesst (Rammelsberg).

Diese Krystalle sind an der Luft sehr veränderlich, und überziehen sich, sobald sie aus der Mutterlauge herausgenommen werden, mit

einer grünen Schicht von schwefelsaurem Kupferoxyd; im frischen Zustande sind sie farblos und lösen sich in Wasser nur unter Abscheidung einiger grünen Flocken auf; bei 180⁰ C. entweicht daraus schweflige Säure (Rammelsberg).

Schwefligsaures Kupferoxydul-Kupferoxyd: $Cu_2O.SO_2 + CuO.SO_2 + 2HO$ (Rammelsberg und Rogojski). Chevreul machte zuerst die Beobachtung, dass beim Zusammentreffen von Kupferoxyd mit wässeriger schwefliger Säure allmälig schwefelsaures Kupferoxyd in Lösung geht, während ein rubinrothes, krystallinisches Salz sich ausscheidet, für welches er die Formel $Cu_2O.SO_2 + 2HO$ aufstellte, und welches seitdem allgemein für schwefligsaures Kupferoxydul gehalten wurde. Muspratt gab ihm die Formel $Cu_2O.SO_2 + HO$. Rammelsberg erkannte zuerst dass dieses Salz ein Doppelsalz von obiger Zusammensetzung sei und die Versuche von Rogojski haben dies vollkommen bestätigt.

Zur Darstellung dieses Doppelsalzes übergiesst man, nach Muspratt, frisch gefälltes Kupferoxydhydrat oder kohlensaures Kupferoxyd mit wässeriger schwefliger Säure, oder man leitet durch Wasser, worin jene suspendirt sind, Schwefligsäuregas. Anfangs entsteht eine blaugrüne Lösung, aus welcher sich beim Stehen oder Erwärmen das Salz in zinnoberrothen Krystallen oder als rothes krystallinisches Pulver ausscheidet, je nach der Concentration der Flüssigkeit. — Dieselbe Verbindung entsteht, nach Bourson, wenn man eine concentrirte Lösung von zweifach-schwefligsaurem Kali in eine Lösung von Kupfervitriol giesst, die Flüssigkeit von dem geringen Niederschlage abfiltrirt und dann allmälig gelinde erwärmt. Unter Entwickelung von schwefliger Säure scheidet sich das Doppelsalz in schönen rothen Krystallen ab.

Das Doppelsalz löst sich in Chlorwasserstoffsäure mit brauner Farbe, welche beim Verdünnen grün wird, indem sich gleichzeitig weisses Kupferchlorür ausscheidet; die Auflösung giebt mit Kali einen braungelben Niederschlag; mit Ammoniak färbt sie sich hellblau. Unter dem Mikroskop erscheint die Verbindung in Form von gelb durchscheinenden Prismen. Beim Erhitzen des Salzes in einer kleinen Retorte beginnt erst bei 200⁰ C. die Zersetzung, indem Wasser und schweflige Säure entweichen und beim schwachen Glühen ein Rückstand von Kupferoxydul und schwefelsaurem Kupferoxyd bleibt. Im Wasserstoffstrome geglüht, bleiben metallisches Kupfer mit Spuren von Schwefelkupfer zurück.

Ein gelbes Doppelsalz von der Formel $CuO.SO_2 + Cu_2O.SO_2 + 5HO$ entsteht, nach Péan de Saint-Gilles, wenn man langsam einen Strom von schwefliger Säure durch eine Lösung von essigsaurem Kupferoxyd leitet. Es scheidet sich dabei als gelber, flockiger Niederschlag ab, welcher sich an trockener Luft nicht verändert, in Wasser unlöslich ist, sich aber in schwefliger Säure und Essigsäure unzersetzt löst. Dieselbe Verbindung entsteht auch bei Einwirkung von schwefligsaurem Alkali auf überschüssiges Kupferoxydsalz. Verdampft man die Lösung dieser gelben Verbindung, so scheidet sich die oben beschriebene rothe Verbindung aus (Péan de Saint-Gilles).

Schwefligsaures Kupferoxydul-Oxyd-Ammoniumoxyd: $(Cu_2O.SO_2 + CuO.SO_2) + (Cu_2O.SO_2 + NH_4O.SO_2) + 5HO$. Vermischt man eine mit schwefliger Säure gesättigte concentrirte Lösung

von schwefligsaurem Ammoniumoxyd mit einer Kupfervitriollösung, so resultirt eine grüne Lösung, aus welcher sich nach einigen Stunden obige Verbindung in hellgrünen Krystallen abscheidet (Péan de Saint-Gilles).

Schwefligsaures Kupferoxydul-Oxyd-Kali, $3 (Cu_2O . SO_2) + 3 (CuO . SO_2) + 2 (KO . SO_2)$, entsteht, nach Rogojski, beim Erhitzen von schwefelsaurem Kupferoxyd und schwefligsaurem Kali; es ist ein rother Niederschlag.

Schwefligsaures Kupferoxydul-Natron, $Cu_2O . SO_2 + 5 (NaO . SO_2) + 38 HO$, bildet sich, nach Muspratt, wenn man eine gemischte Lösung von schwefligsaurem Natron und schwefelsaurem Kupferoxyd mit Alkohol versetzt. Aus der hierbei sich abscheidenden röthlichen Flüssigkeit krystallisirt das Doppelsalz im Vacuum in schönen gelben Krystallen.

Schwefligsaures Lithion, $LiO . SO_2 + 6 HO$, wird durch Einleiten von Schwefligsäuregas in Wasser, worin kohlensaures Lithion suspendirt ist, erhalten. Versetzt man die Lösung mit absolutem Alkohol, so scheidet sich das Salz ab, ebenso wenn man die überschüssige Säure durch Kochen verjagt. Es bildet weisse federartige Krystalle, welche an der Luft hellgelb werden (Danson).

Schwefligsaure Magnesia, $MgO . SO_2 + 6 HO$, bildet sich, nach Rammelsberg, wenn man kohlensaure Magnesia in Wasser vertheilt, und einen Strom von schwefliger Säure hindurchleitet. Beim Abdampfen der Lösung erhält man kleine glänzende Krystalle des rhomboëdrischen Systems, welche sich in 20 Thln. kaltem Wasser lösen, und an der Luft allmälig in schwefelsaures Salz übergehen. Ueber 100° C. erhitzt, verlieren sie einen Theil des Krystallwassers, aber die ganze Menge desselben geht erst bei 200° C. fort, wobei das Salz sich zersetzt unter Entwickelung von schwefliger Säure. — Muspratt erhielt ein Salz mit 3 Aeq. Wasser nach demselben Verfahren, welches in schiefen rhombischen Prismen von unangenehmem, bitterlichem und erdigem Geschmack krystallisirte. Rammelsberg konnte dieses Salz nicht erhalten.

Schwefligsaures Magnesia-Ammoniumoxyd, $3 (MgO . SO_2) + NH_4O . SO_2 + 5 HO$, wird, nach Rammelsberg, erhalten, wenn man eine Auflösung von Magnesia in schwefliger Säure mit überschüssigem Ammoniak versetzt, den entstandenen Niederschlag in schwefliger Säure löst und diese Lösung zur Krystallisation verdunstet. Anfangs krystallisirt schwefligsaure Magnesia, später aber auch das Doppelsalz aus, welches viel leichter löslich ist. — Ein Salz von der Zusammensetzung $3 (MgO . SO_2) + NH_4O . SO_2 + 18 HO$ erhielt Rammelsberg aus der gemischten Lösung der einfachen Salze in klinorhombischen Krystallen. — Das Kali-Doppelsalz ist wegen der gleichen Löslichkeit mit der gleichzeitig gebildeten schwefligsauren Talkerde nicht vollständig rein zu erhalten, und bei dem Versuche, das Natrondoppelsalz darzustellen, wurden immer nur Krystalle von reiner Magnesia erhalten (Rammelsberg).

Schwefligsaures Manganoxydul: $MnO . SO_2 + 2 HO$, nach Rammelsberg $2 (MnO . SO_2) + 5 HO$. Man erhält dieses Salz durch doppelte Zersetzung concentrirter Lösungen von essigsaurem Manganoxydul und schwefligsaurem Natron, wobei es sich nach einiger Zeit abscheidet, oder besser, wenn man kohlensaures Man-

ganoxydul in Wasser suspendirt und einen Strom schwefliger Säure hindurchleitet, worauf man die Lösung zum Sieden erhitzt und dann einige Tage in einer verkorkten Flasche ruhig stehen lässt. Auch durch Digeriren des kohlensauren Salzes mit einer gesättigten Auflösung von schwefliger Säure in Wasser kann das Salz erhalten werden. Es bildet ein röthlich weisses krystallinisches Pulver, welches anfangs geschmacklos scheint, hintennach aber einen widerlichen Metallgeschmack besitzt. In Wasser, Alkohol und Aether ist dasselbe unlöslich; an der Luft erhält es sich unverändert (Muspratt, John). In einer kleinen Retorte erhitzt, giebt das Salz Wasser und schweflige Säure aus und hinterlässt beim Rothglühen einen grünlich braunen, pulverigen Rückstand von Schwefelmangan, Manganoxyd und schwefelsaurem Manganoxydul (Rammelsberg).

Schwefligsaures Natron, neutrales, $NaO.SO_2 + 7aq$. Nach Rammelsberg erhält man das neutrale Salz leicht, wenn man zu einer warmen, mit schwefliger Säure gesättigten Lösung von kohlensaurem Natron noch eben so viel kohlensaures Natron setzt, als man angewendet hatte; es krystallisirt alsdann beim Erkalten sehr gut in klinorhombischen Krystallen aus; sie enthalten 7 Aeq. Krystallwasser. Das Salz ist in Wasser leicht löslich; aus der alkalisch reagirenden Lösung scheidet sich beim Erhitzen ein Salz ab (wahrscheinlich wasserfreies), welches beim Erkalten wieder verschwindet. In wässerigem Alkohol löst sich dasselbe nur unbedeutend; bei einer Temperatur von 150° C. verliert es den ganzen Wassergehalt und wird dabei weiss und durchsichtig, ohne zu schmelzen. In höherer Temperatur schmilzt das Salz ohne Gewichtsverlust zu einer gelbrothen Masse, aus welcher Alkohol Schwefelnatrium auszieht, während schwefelsaures Natron zurückbleibt. Ein neutrales Salz, $NaO.SO_2 + 10aq.$, entsteht, nach Muspratt, durch Sättigen einer Lösung von kohlensaurem Natron mit schwefliger Säure bis zur sauren Reaction der Lösung und Stehenlassen über Schwefelsäure. Dieses Salz krystallisirt in grossen, schiefen Prismen, welche an der Luft schnell effloresciren und allmälig in schwefelsaures Natron übergehen. Es reagirt schwach alkalisch und besitzt einen kühlenden Schwefelgeschmack.

Vauquelin fand in einem neutralen Salze 8 Aeq. Wasser.

Saures Salz: $NaO.SO_2 + HO.SO_2$ (Muspratt). Wenn man eine Lösung von kohlensaurem Natron mit schwefliger Säure warm übersättigt, so scheidet sich dasselbe beim Erkalten in kleinen glänzenden Prismen aus (Muspratt). Durch Alkohol wird es aus jener Lösung körnig gefällt. Das Salz riecht nach schwefliger Säure, reagirt sauer, schmeckt unangenehm schweflig und verwittert an der Luft sehr leicht, indem es sich in schwefelsaures Natron verwandelt.

Clark erhielt ein saures Salz mit 9 Aeq. Wasser.

Schwefligsaures Natron-Ammoniumoxyd, $2(NaO.SO_2) + NH_4O.SO_2 + HO.SO_2 + 8HO$, krystallisirt, nach Marignac, in dünnen klinorhombischen Tafeln.

Schwefligsaures Nickeloxydul: $NiO.SO_2 + 6aq$. Wenn man, nach Rammelsberg, frisch gefälltes Nickeloxydulhydrat in Wasser suspendirt und einen Strom schwefliger Säure durch die Flüssigkeit leitet, so erhält man eine grüne Lösung, welche beim Verdampfen im Wasserbade eine undeutliche krystallinische Salzmasse absetzt. Durch allmälige Verdunstung erhielt Muspratt das Salz in schönen Tetraëdern

krystallisirt. Dasselbe ist unlöslich in reinem, löslich in schwefligsäurehaltigem Wasser und wird beim Erhitzen mit Wasser undurchsichtig, wahrscheinlich in Folge der Bildung von wasserfreiem Salz oder eines andern Hydrats.

Ein Salz, $NiO . SO_2 + 4 aq.$, wird, nach Muspratt, erhalten, wenn man die Lösung des Nickeloxydulhydrats in schwefliger Säure aufkochen lässt; es scheidet sich alsdann in kleinen, grünen Krystallen ab, welche in Wasser fast unlöslich sind. Metallisches Nickel wird von wässeriger schwefliger Säure aufgelöst unter Bildung von schwefligsaurem und unterschwefligsaurem Salz; beim Verdunsten der Lösung krystallisirt das erstere mit 6 Aeq. Wasser aus (Fordos und Gélis).

Schwefligsaures Nickeloxydul-Ammoniak, $2(NiO.SO_2) + 3 H_3N + 6 HO$, schlägt sich aus einer Lösung von schwefligsaurem Nickeloxydul in Ammoniak auf Zusatz von Alkohol nieder als ein krystallinischer Niederschlag von hellblauer Farbe. In wenig Wasser löst sich diese Doppelverbindung zu einer hellblauen Flüssigkeit, welche durch mehr Wasser oder beim Erwärmen getrübt wird (Rammelsberg).

Schwefligsaures Osmiumoxydul- (saures) Chlorkalium, $OsO . 2 SO_2 + 3 K Cl$, von Claus erhalten durch Behandeln der folgenden Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure; es bildet ein braunrothes, krystallinisches Salz von scharfem Geschmack und ist sehr löslich in Wasser.

Schwefligsaures Osmiumoxydul-Kali, $OsO . 2 SO_2 + 3(KO.SO_2) + 5 HO$, entsteht, wenn man das Kalium-Osmiumchlorid mit einer Lösung von schwefligsaurem Kali erhitzt. Anfangs nimmt die Lösung hierbei eine dunkle, später hellrosenrothe Farbe an und entfärbt sich zuletzt fast vollkommen; gleichzeitig schlägt sich die obige Verbindung in Gestalt eines Pulvers nieder, welches gesammelt und ausgewaschen wird. Sie bildet ein leichtes, magnesiaähnliches, weisses bis schwach rosarothes Pulver, bestehend aus kleinen, zarten Krystallschuppen. In Wasser ist das Salz sehr schwer löslich, ohne besondern Geschmack, und wird bei 180° C. zerlegt (Claus).

Schwefligsaures Platinoxyd, $PtO_2 . 2 SO_2$, wird, nach Döbereiner, erhalten durch Auflösen von Platinoxyd in schwefliger Säure. Die farblose Lösung giebt nach dem Verdunsten eine weisse, gummiartige Masse, löslich in Wasser und Weingeist, und von stark saurer Reaction. In hoher Temperatur zerfällt das Salz in metallisches Platin und wasserfreie Schwefelsäure. Aus einer Lösung von Goldchlorid schlägt dieses Salz das Gold metallisch nieder, und die Lösung enthält dann Platinchlorid und Schwefelsäure; mit schwefligsauren Alkalien giebt es farblose Doppelsalze. Das schwefligsaure Platinoxyd wird weder von Schwefelsäure, noch von Chlorwasserstoffsäure zersetzt.

Schwefligsaures Platinoxydul, $PtO . SO_2$, wird erhalten, wenn man frisch gefälltes Platinoxydul in Wasser suspendirt, in die Flüssigkeit einen Strom schwefliger Säure leitet und luftdicht verschlossen stehen lässt. Das Oxydul löst sich alsdann nach und nach mit braungrüner Farbe. Mit schwefligsauren Alkalien bildet das Salz farblose Doppelverbindungen.

Schwefligsaures Platinoxydul-Ammoniumoxyd, $PtO . SO_2 + NH_4O . SO_2 + HO$, von Liebig entdeckt und von Böckmann

analysirt. Zur Darstellung desselben reducirt man eine Platinchloridlösung mittelst schwefliger Säure zu Chlorür, neutralisirt die mit schwefliger Säure gesättigte Flüssigkeit mit Ammoniak und fällt das Salz durch Alkohol aus, worauf es in Wasser wieder gelöst und durch Umkrystallisiren gereinigt wird. Dasselbe ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt aus dieser Lösung in langen, platten, weissen Nadeln.

Schwefligsaures Platinoxydul-Kali, $PtO.2SO_2 + 3(KO.SO_2) + 2HO$, entsteht beim Erhitzen von Kaliumplatinchlorid mit einer Lösung von schwefligsaurem Kali und Verdampfen der farblosen Flüssigkeit. Es ist ein dem entsprechenden Osmiumsalze sehr ähnliches, weisses schwerlösliches fast geschmackloses Pulver, welches durch Chlorwasserstoffsäure in Kaliumplatinchlorid verwandelt wird (Claus).

Schwefligsaures Platinoxydul-Natron, $PtO.SO_2 + 3(NaO.SO_2) + 3HO$, von Litton und Schnedermann dargestellt. Dasselbe wird erhalten, wenn man eine wässerige Lösung von Platinchlorid durch schweflige Säure zu Chlorür reducirt, die Flüssigkeit vollkommen mit schwefliger Säure sättigt und genau mit kohlensaurem Natron neutralisirt, worauf sich das Doppelsalz als ein voluminöser, fast farbloser Niederschlag ausscheidet. Im trockenen Zustande bildet es ein weisses amorphes Pulver, welches beim Befeuchten einen Stich ins Gelbe bekommt. In kaltem Wasser löst es sich nur in geringer Menge, mehr beim Erwärmen; in Alkohol ist es unlöslich. Aus der wässerigen Lösung wird dasselbe durch Kochsalz, Salmiak, Chlorbarium und salpetersaures Silberoxyd unverändert niedergeschlagen. Zwischen 180° und 200° C. verliert das Doppelsalz sein chemisch gebundenes Wasser und kann alsdann, ohne Veränderung zu erleiden, bis 240° C. erhitzt werden; in höherer Temperatur nimmt es eine dunklere Farbe an und wird beim Glühen vollständig zersetzt. In der Lösung dieses Salzes kann das Platin durch gewöhnliche Reagentien nicht nachgewiesen werden; dagegen wird es durch concentrirte Säuren zersetzt, welche daraus die schweflige Säure austreiben und ein Doppelsalz von Natron und Platinoxydul bilden. Von Cyankalium wird es aufgelöst und in Kalium-Platincyanür verwandelt (Litton und Schnedermann).

Ein anderes Doppelsalz von der Zusammensetzung $PtO.SO_2 + NaO.SO_2 + HO$ wird erhalten, wenn man eine Lösung des vorigen Salzes in verdünnter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure in gelinder Temperatur verdunsten lässt. Indem die schweflige Säure entweicht, schlägt sich das neue Salz als ein gelbes Pulver nieder. Dasselbe ist in Wasser ziemlich leicht löslich und wird aus dieser Lösung durch Kochsalz nicht niedergeschlagen; die wässerige Lösung reagirt schwach sauer. Im Uebrigen verhält es sich wie das vorhergehende Doppelsalz (Litton und Schnedermann).

Schwefligsaures Quecksilberoxyd. Man war früher der Ansicht, dass durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Quecksilberoxyd neutrales schwefelsaures Quecksilberoxydul sich bilde, und dass ein schwefligsaures Salz des Quecksilbers gar nicht existire. Rammelsberg hat dagegen auf diese Weise schon früher das schwefligsaure Quecksilberoxydul erhalten, und Péan de Saint-Gilles hat mehrere schwefligsaure Salze dargestellt, in welchen Quecksilberoxyd enthalten ist. Ausserdem fand derselbe, dass die Flüssigkeit von der

Einwirkung der schwefligen Säure auf in Wasser vertheiltes Quecksilberoxyd, unmittelbar nach der weissen Färbung des letzteren abfiltrirt, weder Schwefelsäure noch Quecksilberoxydul enthält, wie Rammelsberg gefunden hatte, sondern schwefligsaures Quecksilberoxyd; nach einigen Augenblicken aber scheidet sich aus dieser Lösung ein weisser Niederschlag aus, welcher ein Gemenge von schwefelsaurem Quecksilberoxydul und schwefelsaurem Quecksilberoxyd ist.

Zur Darstellung des neutralen Salzes mischt man eine syrupdicke Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, welche einen Ueberschuss an Basis enthält, mit einer verdünnten Lösung von schwefligsaurem Alkali. Der so erhaltene weisse schwere käsige Niederschlag schwankt in seiner Zusammensetzung zwischen neutralem schwefligsaurem Quecksilberoxyd, $HgO . SO_2$, und basischem Salz, $2 HgO . SO_2$, je nachdem das angewendete salpetersaure Quecksilberoxyd mehr neutrales oder basisches Salz enthielt. Das neutrale Salz, $HgO . SO_2$, ist sehr leicht zersetzbar; beim Kochen mit Wasser verwandelt es sich in ein Gemenge von schwefelsaurem Quecksilberoxydul und metallischem Quecksilber. — Das basische Salz, $2 HgO . SO_2$, lässt sich fast ganz rein erhalten; bei geringem Erwärmen des trockenen Salzes oder beim Kochen des feuchten Salzes mit Wasser wird es, ohne Aenderung der procentischen Zusammensetzung, in neutrales schwefelsaures Quecksilberoxydul verwandelt: $2 HgO.SO_2 = Hg_2O.SO_3$ (Péan de Saint-Gilles). — Andere Quecksilberoxydsalze, als das salpetersaure, scheinen unter denselben Umständen kein schwefligsaures Quecksilberoxyd zu bilden, indem sie durch die schwefligsauren Alkalien reducirt oder aufgelöst werden (Péan de Saint-Gilles).

Saures schwefligsaures Quecksilberoxyd, $HgO . HO . 2 SO_2$, bildet sich, nach Wicke, beim Uebergiessen von festem Quecksilberchlorid mit saurem schwefligsaurem Natron. Es scheidet sich dabei als weisses, krystallinisches, aus mikroskopischen Würfeln bestehendes Pulver ab. Das Salz löst sich ziemlich leicht in Wasser. Die Lösung scheidet beim Erwärmen metallisches Quecksilber aus; sie wird in der Kälte nur durch Kali unter Abscheidung eines hellgelben basischen Salzes, durch Ammoniak erst beim Erwärmen unter Bildung eines weissen Niederschlages, durch kohlensaure Alkalien gar nicht gefällt.

Schwefligsaures Quecksilberoxyd-Ammoniumoxyd: $HgO . SO_2 + NH_4O . SO_2$. Dieses Salz schiesst aus einer siedend mit Quecksilberoxyd gesättigten Lösung von zweifach-schwefligsaurem Ammoniumoxyd nach dem Verdunsten in gelinder Wärme in grossen wasserhellen weichen tafelförmigen Krystallen an. Dieselben zersetzen sich am Lichte unter Ausscheidung von Quecksilberkügelchen; auch in gut verschlossenen Gefässen findet diese von Schwärzung begleitete Zersetzung statt. Die wässerige Lösung erleidet schon in der Kälte nach und nach Zersetzung, unter Bildung eines grauen Niederschlags; beim Kochen findet diese Zersetzung augenblicklich statt unter Entwickelung von schwefliger Säure und Ausscheidung metallischen Quecksilbers. Mit Kalilauge giebt sie einen weissen Niederschlag von $2(HgO . SO_2) + NHg_3 + 2 HO$ (Hirzel).

Schwefligsaures Quecksilberoxyd-Kali, $HgO . SO_2 + KO . SO_2 + HO$, scheidet sich aus der Mischung gesättigter Lösungen von schwefligsaurem Kali und Quecksilberchlorid ab in Form von

kleinen weissen bündelartig gruppirten Nadeln. Das Salz löst sich wenig in kaltem Wasser, die Lösung reagirt neutral (Péan de Saint-Gilles).

Schwefligsaures Quecksilberoxyd-Natron, $HgO . SO_2 + NaO . SO_2 + HO$, wird erhalten, wenn man Quecksilberchlorid zu einem Ueberschusse von schwefligsaurem Natron giebt. Beim Eindampfen der Flüssigkeit krystallisirt das Doppelsalz in kleinen rhomboëdrischen Tafeln aus, deren Lösung neutral reagirt und durch Jodkalium nicht gefällt wird (Péan de Saint-Gilles). — Ein anderes Doppelsalz von der Zusammensetzung $2 (HgO . SO_2) + NaO . SO_2 + HO$ entsteht bei Anwendung heissgesättigter Lösungen von schwefligsaurem Natron und überschüssigem Quecksilberchlorid unter Abscheidung von etwas Quecksilberchlorür. Nach dem Filtriren der noch heissen Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten dieses Doppelsalz als eine compacte aus undeutlichen Krystallnadeln bestehende Masse aus. Dasselbe ist leichter löslich als das vorhergehende; die Lösung reagirt alkalisch, und Jodkalium fällt daraus die Hälfte des Quecksilbergehaltes; Kali fällt beim Erhitzen den vierten Theil des darin enthaltenen Quecksilbers aus (Péan de Saint-Gilles).

Schwefligsaures Quecksilberchlorid-Ammoniumoxyd, $3 HgCl + 2 (NH_4O . SO_2)$, scheidet sich aus einer Mischung der Lösungen von schwefligsaurem Ammoniumoxyd und Quecksilberchlorid in perlmutterglänzenden Krystallblättchen ab; am reichlichsten aber durch Zusatz einer heiss gesättigten Quecksilberchloridlösung zu einer kalten Lösung des schwefligsauren Ammoniumoxyds. Wird die Verbindung mit Wasser bis zum Sieden erhitzt, so findet eine Entwickelung von schwefliger Säure und Ausscheidung von Quecksilberchlorür statt (Péan de Saint-Gilles).

Schwefligsaures Quecksilberoxydul, saures: $2 Hg_2O . 3 SO_2$ oder $3 Hg_2O . 4 SO_2$. Wenn man, nach Rammelsberg, frisch gefälltes gut ausgesüsstes Quecksilberoxyd mit Wasser übergiesst und einen Strom schwefliger Säure hineinleitet, so verwandelt sich das gelbe Pulver allmälig in weisses schwefligsaures Quecksilberoxydul. Es fängt beim Auswaschen schon an, sich gelblich zu färben; beim Trocknen wird es graubraun, entwickelt den Geruch nach schwefliger Säure und oxydirt sich sehr rasch in schwefelsaures Salz, unter Abscheidung metallischen Quecksilbers. Beim Erhitzen in einem unten zugeschmolzenen Glasröhrchen wird das Salz weiss, schmilzt zu einer braunrothen Flüssigkeit, entwickelt viel schweflige Säure und giebt ein Sublimat, theils aus schwefelsaurem Oxydulsalze, theils aus metallischem Quecksilber bestehend. Mit Wasser gekocht, zerlegt es sich ebenfalls sehr schnell, unter Abscheidung von Quecksilber, und die Flüssigkeit enthält freie Schwefelsäure. In Salpetersäure löst es sich in der Wärme leicht unter Entwickelung von salpetriger Säure; mit Chlorwasserstoffsäure bildet dasselbe Quecksilberchlorür unter Entwickelung von schwefliger Säure. Wird das Salz mit Kalilauge digerirt: so enthält das von dem schwarzen Oxydul abfliessende Filtrat nur schwefligsaures Kali (Rammelsberg).

Schwefligsaures Rutheniumoxydul-Kali, $RuO . SO_2 + KO . SO_2$, entsteht, nach Claus, als isabellgelber, pulveriger Niederschlag beim Kochen von Kaliumrutheniumchlorid mit schwefligsaurem

Kali. Wiederholt man das Auflösen und Abdampfen der Lösung dieser Verbindung öfters, so wird sie zuletzt fast ganz weiss.

Schwefligsaures Silberoxyd, $AgO.SO_2$, wird erhalten durch Auflösen von Silberoxyd in schwefliger Säure oder durch Fällen eines Silberoxydsalzes mit schwefligsaurem Alkali oder mit wässeriger schwefliger Säure. Das Salz setzt sich, je nach der Darstellung, in kleinen weissen glänzenden Krystallnadeln ab, oder bildet einen weissen, dem Chlorsilber ähnlichen Niederschlag. Die Krystalle verändern sich, nach Fourcroy, selbst nicht im Sonnenlichte. In Wasser löst sich das Salz nur sehr wenig; es besitzt einen unangenehmen Geschmack und nimmt, nach Muspratt, an der Luft eine dunkel purpurne und zuletzt schwarze Farbe an. Mit schwefligsauren Alkalien bildet es Doppelsalze.

Schwefligsaurer Strontian, $SrO.SO_2$, schlägt sich als weisses geschmackloses Pulver nieder beim Vermischen von schwefligsaurem Alkali mit einem löslichen Strontiansalze. In Krystallkörnern wird dasselbe erhalten, wenn man den Niederschlag in wässeriger schwefliger Säure auflöst, oder wenn man kohlensauren Strontian in Wasser suspendirt und einen Strom schwefliger Säure durchleitet (Muspratt). Die Krystalle sind, nach Rammelsberg, flache rechtwinklige Tafeln mit zweiflächiger Zuspitzung. An der Luft verwandelt sich das Salz allmälig in schwefelsauren Strontian.

Schwefligsaure Thonerde, $Al_2O_3.SO_2 + 4HO$, wird, nach Gougginsperg, erhalten, wenn man frisch gefälltes Thonerdehydrat in kalter wässeriger schwefliger Säure auflöst, oder Thonerdehydrat in Wasser suspendirt und einen Strom schwefliger Säure durchleitet. Die Thonerde löst sich bald auf, und beim Erhitzen der klaren Lösung schlägt sich obiges Salz als erdiges, weisses Pulver nieder, welches noch heiss abfiltrirt werden muss, da es sich beim Erkalten wieder auflöst. In reinem Wasser ist dasselbe unlöslich und geht an der Luft allmälig in schwefelsaure Thonerde über.

Schwefligsaures Titanoxyd schlägt sich, nach Berthier, beim Kochen einer Lösung von Titanoxydhydrat in wässeriger schwefliger Säure nieder.

Schwefligsaures Uranoxyd, $Ur_2O_3.SO_2 + 3HO$, fällt in Gestalt eines schönen, hellgelben, flockigen Niederschlages zu Boden beim Versetzen des salpetersauren Salzes mit schwefligsaurem Ammoniumoxyd, oder auch wenn schweflige Säure durch in Wasser suspendirtes Uranoxydhydrat geleitet wird. Es ist sehr luftbeständig, und zersetzt sich beim Erhitzen in schweflige Säure und einen braunen Rückstand, welcher wahrscheinlich Uranoxyduloxyd ist (Muspratt).

Schwefligsaures Uranoxydul, $2UrO.SO_2 + 2HO$, schlägt sich, nach Rammelsberg, mit graugrüner Farbe nieder beim Vermischen der Lösungen von Uranchlorür und schwefligsaurem Natron, unter Entwickelung von schwefliger Säure. Das Salz löst sich leicht in Säuren auf. Beim Erhitzen entweicht schweflige Säure und im Rückstande bleibt Uranoxyduloxyd.

Schwefligsaures Wismuthoxyd, $Bi_2O_3.SO_2$, wird, nach Danson, erhalten durch Schütteln von frisch gefälltem Wismuthoxyd mit einer concentrirten wässerigen Lösung von schwefliger Säure und längeres Stehenlassen der Mischung in einem verschlossenen Gefässe. Es bildet einen strohgelben, nach dem Trocknen weissen Niederschlag.

Die Verbindung entsteht auch, nach Muspratt, beim Durchleiten von schwefliger Säure durch das salpetersaure Salz.

Schwefligsaure Yttererde, $YO.SO_2$, entsteht beim Digeriren von Yttererdehydrat mit wässeriger schwefliger Säure, oder durch Fällen eines löslichen Yttererdesalzes mit schwefligsaurem Alkali. Es bildet ein weisses, in Wasser unlösliches, in schwefliger Säure theilweise lösliches Pulver. Beim Verdampfen dieser Lösung schiessen Krystalle von schwefelsaurer Yttererde an (Berlin).

Schwefligsaures Zinkoxyd: $ZnO.SO_2 + 2HO$ (Fordos und Gélis. Muspratt), $2(ZnO.SO_2) + 5HO$ (Rammelsberg). Beim Abdampfen einer Lösung von kohlensaurem Zinkoxyd in schwefliger Säure krystallisirt dasselbe in kleinen, schwerlöslichen Prismen von unangenehmem, zusammenziehendem Geschmack. Das Salz wird auch erhalten, wenn man durch Wasser, in welchem Zinkoxyd suspendirt ist, schweflige Säure leitet. Die wässerige Lösung des schwefligsauren Zinkoxyds wird sowohl durch Alkohol als auch durch Aether in nadelförmigen Krystallen gefällt. Die Krystalle verwandeln sich an der Luft rasch in schwefelsaures Zinkoxyd; beim Erhitzen entweichen Wasser und schweflige Säure, während schwefelsaures Zinkoxyd, Schwefelzink und Zinkoxyd zurückbleiben.

Schwefligsaures Zinkoxyd-Ammoniak, $2(ZnO.SO_2) + H_3N$, von Rammelsberg dargestellt durch Auflösen von schwefligsaurem Zinkoxyd in warmer Ammoniakflüssigkeit. Dampft man die Lösung bei gelinder Wärme etwas ein, so setzt sie sich in krystallinischen Rinden ab. Diese Verbindung riecht nach Ammoniak und wird von Wasser zersetzt, indem sich schwefelsaures Ammoniumoxyd auflöst.

Schwefligsaure Zirkonerde ist ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver, welches sich etwas in wässeriger schwefliger Säure auflöst, aber beim Kochen dieser Lösung wieder niederfällt (Berthier).

III. Unterschwefelsäure

Hyposchwefelsäure, Dithionsäure[1]). *Acide hyposulfurique*, *hyposulfuric acid.* Zusammensetzung des für sich unbekannten Anhydrids: S_2O_5. Koene betrachtet dieselbe als SO_3, SO_2. Das Hydrat ist $HO.S_2O_5 = \left.\begin{matrix}S_2O_4\\H\end{matrix}\right\} O_2$. Sie wurde 1819 von Welter entdeckt bei Gelegenheit einer Untersuchung des Braunsteins mittelst schwefliger Säure, und von ihm und Gay-Lussac genauer untersucht. Sie bildet sich neben Manganoxydul beim Zusammenbringen von wässeriger schwefliger Säure mit Manganhyperoxyd (Gay-Lussac). Ihre Bildung erfolgt nach der Gleichung: $MnO_2 + 2SO_2 = MnO.S_2O_5$. Vertheilt man 1 Thl. fein gepulverten Braunstein in 5 Thln. Wasser und leitet einen Strom von schwefliger Säure hindurch, so steigt die Temperatur der Flüssigkeit bis zu 50° C., während gleichzeitig eine Abscheidung von braunem Manganoxydhydrat stattfindet. Neben dem unterschwefelsauren Manganoxydul

---

[1]) Literatur: Welter u. Gay-Lussac, Annal. de chim. et de phys. T. X, p. 312. — Heeren, Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. VII, S. 55. — Rammelsberg, Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. LVIII, S. 295; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLVIII, S. 207.

entsteht immer auch schwefelsaures Manganoxydul. Die Menge der erzeugten Schwefelsäure scheint um so grösser zu sein, je höher die Temperatur der Flüssigkeit und je gröber das Braunsteinpulver ist; sie beträgt auf 1000 Thle. Unterschwefelsäure 137 bis 370 Theile. Ist der Braunstein durch Manganoxydhydrat verunreinigt, so steigt die Menge der gebildeten Schwefelsäure noch höher; in diesem Falle entsteht auch etwas schwefligsaures Manganoxydul. — Die Unterschwefelsäure bildet sich ferner in geringer Menge bei der Behandlung von Uebermangansäure mit schwefliger Säure (Heeren).

Zur Darstellung der Unterschwefelsäure leitet man, nach Gay-Lussac, durch in Wasser vertheilten äusserst fein gepulverten Braunstein einen Strom von Schwefligsäuregas, und kühlt das Ganze während dieser Operation gut ab, um die Bildung von Schwefelsäure möglichst zu verhüten. Hierauf schlägt man durch überschüssiges Barytwasser oder Schwefelbarium das Manganoxydul sowie die gebildete Schwefelsäure nieder, filtrirt, leitet durch das Filtrat einen Strom von Kohlensäure und kocht, wobei sich der überschüssige Baryt vollständig abscheidet. Den in Lösung befindlichen unterschwefelsauren Baryt bringt man durch Eindampfen zum Krystallisiren, und giebt zu einer wässerigen Lösung von 100 Thln. derselben 29,5 Thle. Schwefelsäurehydrat, welches man vorher mit dem drei- bis vierfachen Gewichte verdünnt hat. Das Filtrat, welches die reine Säure enthält, wird zuerst durch gelindes Erwärmen, dann im Vacuum über concentrirter Schwefelsäure verdampft, bis das specif. Gewicht 1,347 beträgt. — Nach Heeren wendet man zur Darstellung der Unterschwefelsäure auf 5 Thle. Wasser 1 Thl. sehr fein gepulverten Braunstein an, fällt das Filtrat durch Schwefelbarium, schüttelt, um den Ueberschuss desselben zu zersetzen, die Flüssigkeit mit Kohlensäure, kocht darauf zur Verjagung von Schwefelwasserstoffgas und Kohlensäure, sowie zur Fällung des kohlensauren Baryts, und behandelt den erhaltenen unterschwefelsauren Baryt wie oben.

Die möglichst concentrirte Unterschwefelsäure ist ein wasserhaltiges geruchloses stark saures Liquidum von 1,347 specif. Gewicht; versucht man dieselbe noch weiter zu concentriren, so zerfällt sie in Schwefelsäure und schweflige Säure. Dieselbe Veränderung erleidet auch die verdünnte Säure in höherer Temperatur. Bei Luftzutritt verwandelt sich die Unterschwefelsäure, nach Heeren, allmälig in Schwefelsäure; Salpetersäure, Chlor und Mangansuperoxyd wirken in höherer Temperatur gleichfalls oxydirend.

Unterschwefelsaure Salze, Dithionsaure Salze, *Hyposulphates.* Die unterschwefelsauren Salze erhält man leicht durch Wechselzersetzung des unterschwefelsauren Baryts mit den betreffenden schwefelsauren Salzen. Sie sind vorzugsweise von Heeren dargestellt und untersucht worden. Ihre Zusammensetzung wird durch die allgemeine Formel $RO . S_2O_5$ oder $\left.\begin{matrix}S_2O_4\\R\end{matrix}\right\} O_2$ ausgedrückt. Bei den Salzen der Basen R_2O_3 setzt man auch wohl $r = \frac{2}{3}R$ und erhält dann die Formel: $\left.\begin{matrix}S_2O_4\\r\end{matrix}\right\} O_2$. Alle Salze der Unterschwefelsäure lösen sich in Wasser und zeigen sich sowohl im festen Zustande als in Lösung beständig; beim Erhitzen, zum Theil schon bei 100° C., entwickeln sie 1 Aeq. schweflige Säure und lassen neutrales schwefelsaures Salz zurück, was die unterschwefelsauren Salze charakterisirt. Die Lö-

sungen derselben werden in der Siedhitze durch Salpetersäure oder Chlor oxydirt. Concentrirte Schwefelsäure entwickelt schon bei gewöhnlicher Temperatur aus den festen Salzen unter lebhaftem Aufbrausen Schwefligsäuregas; die Lösungen aber werden nach Zusatz von Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure erst beim Kochen in schweflige Säure und Schwefelsäure zersetzt, ohne dass eine Abscheidung von Schwefel stattfindet. Eine mit Schwefelsäure versetzte Lösung von übermangansaurem Kali wird beim Kochen mit der Lösung eines unterschwefelsauren Salzes entfärbt. Die eigenthümlichen Erscheinungen, welche einige unterschwefelsauren Salze unter dem Polarisationsmikroskop zeigen, sind namentlich von Grailich studirt.

Unterschwefelsaures Ammoniumoxyd, $NH_4O.S_2O_5 + HO$, ist von Heeren dargestellt. Wird erhalten durch Vermischen einer Lösung von unterschwefelsaurem Baryt mit schwefelsaurem oder kohlensaurem Ammoniumoxyd. Beim Verdunsten der Lösung schiesst das Salz in undeutlichen haarförmigen, in Wasser sehr löslichen, in Alkohol unlöslichen Krystallen an.

Unterschwefelsaurer Baryt: $BaO.S_2O_5 + 2HO$. Seine Darstellung ist oben beschrieben. Er krystallisirt beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung. Beim freiwilligen Verdunsten erhält man ein Salz mit 4 Aeq. Krystallwasser in deutlichen, glänzenden Krystallen des monoklinometrischen Systems, welche an trockener Luft ziemlich rasch verwittern (Heeren, Marignac). Der unterschwefelsaure Baryt dient zur Darstellung der übrigen unterschwefelsauren Salze.

Unterschwefelsaure Baryt-Magnesia, $BaO.S_2O_5 + MgO.S_2O_5 + 4HO$, erhielt H. Schiff[1]) durch Ausfällen der Hälfte des Baryts aus dem unterschwefelsauren Baryt mittelst Schwefelsäure und Eindampfen der hierauf mit Magnesia gesättigten Lösung. Beim Erkalten scheidet sich das Doppelsalz in Krystalldrusen aus. Das Krystallwasser entweicht bei 90° C. vollständig.

Unterschwefelsaures Baryt-Natron, $BaO.S_2O_5 + NaO.S_2O_5 + 6HO$, entsteht, nach Schiff, durch Zersetzung des Barytsalzes mit einer berechneten Menge schwefelsauren Natrons.

Unterschwefelsaures Bleioxyd, $PbO.S_2O_5 + 4HO$, wird in grossen Krystallen erhalten durch Auflösen von kohlensaurem Bleioxyd in wässeriger Unterschwefelsäure. Die Krystalle gehören dem hexagonalen Systeme an und halten sich an der Luft unverändert, sie sind optisch einaxig und positiv (Nörrenberg). — Versetzt man die Lösung dieses Salzes mit einer zur vollständigen Zersetzung unzureichenden Menge von Ammoniak, so erhält man zarte Nadeln von halbsaurem Salze; ein Ueberschuss von Ammoniak scheidet ein noch weit basischeres Salz ab (Heeren).

Unterschwefelsaures Ceroxydul wird durch doppelte Zersetzung erhalten und ist krystallisirbar.

Unterschwefelsaures Chromoxyd, $Cr_2O_3.3S_2O_5$, wird durch Auflösen von Chromoxydhydrat in wässeriger Unterschwefelsäure erhalten.

Unterschwefelsaures Didymoxyd wird durch doppelte Zersetzung erhalten und ist krystallisirbar.

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CV, S. 239.

Unterschwefelsaures Eisenoxyd, basisches, entsteht, nach Heeren, bei der Behandlung von frisch gefälltem Eisenoxydhydrat mit wässeriger Unterschwefelsäure, welche indessen nur wenig davon auflöst. Der grösste Theil verwandelt sich in braunes unlösliches basisches Salz.

Unterschwefelsaures Eisenoxydul, $FeO.S_2O_5 + 5HO$, wird, nach Heeren, durch wechselseitige Zersetztung von Eisenvitriol und unterschwefelsaurem Baryt erhalten. Das Salz krystallisirt beim Verdampfen des Filtrats in schiefen rhombischen Säulen von der Farbe des Eisenvitriols.

Unterschwefelsaures Erbiumoxyd ist krystallisirbar und löst sich in Wasser auf.

Unterschwefelsaures Kadmiumoxyd wird als eine krystallinische, zerfliessliche Salzmasse erhalten durch Auflösen von kohlensaurem Cadmiumoxyd in wässeriger Unterschwefelsäure und Verdampfen der Lösung (Heeren). Dieses Salz löst sich in Ammoniak und liefert beim Erkalten ein Krystallmehl von der Zusammensetzung $CdO.S_2O_5 + 2H_3N$, gemengt mit Oxydhydrat (Rammelsberg).

Unterschwefelsaures Kali, $KO.S_2O_5$, bildet sich beim Vermischen von unterschwefelsaurem Baryt oder Manganoxydul mit der genau erforderlichen Menge von kohlensaurem Kali (bei Anwendung des Barytsalzes kann schwefelsaures Kali verwendet werden), und krystallisirt beim Verdampfen aus. Die Krystalle sind luftbeständig, verknistern beim Erhitzen und zersetzen sich in höherer Temperatur in schweflige Säure und schwefelsaures Kali. Das Salz löst sich in 16 Thln. kaltem und $1^1/_2$ Thln. siedendem Wasser; in Alkohol ist es unlöslich (Heeren).

Unterschwefelsaurer Kalk, $CaO.S_2O_5 + 4HO$, wird wie das Barytsalz dargestellt. Die Lösung liefert beim Verdunsten luftbeständige Krystalle, welche in Alkohol unlöslich sind (Heeren). Die Krystalle sind optisch einaxig und negativ (Nörrenberg).

Unterschwefelsaures Kobaltoxydul, $CoO.S_2O_5 + 6HO$, entsteht durch Wechselzersetzung von schwefelsaurem Kobaltoxydul und unterschwefelsaurem Baryt. Beim Verdampfen scheidet sich das Salz in rosenrothen Krystallen aus (Heeren). — Durch Behandlung der Lösung dieses Salzes mit Ammoniakflüssigkeit und Verdampfen der Flüssigkeit erhält man, nach Rammelsberg, rothe Krystalle von unterschwefelsaurem Kobaltoxyd-Ammoniak, $Co_2O_3.2S_2O_5 + 5H_3N$, in Form von kleinen, rechtwinkligen Prismen, welche nach kurzer Zeit braun werden und ihren Glanz verlieren. Bei Behandlung der Krystalle mit Wasser erhält man eine röthliche Auflösung, welche neben freiem Ammoniak Unterschwefelsäure und etwas Kobalt enthält, und ausserdem einen grünen, flockigen Niederschlag, welcher sich in Chlorwasserstoffsäure schon in der Kälte unter Chlorentwickelung auflöst und Unterschwefelsäure enthält.

Unterschwefelsaures Kupferoxyd: $CuO.S_2O_5 + 4HO$. Man erhält dieses Salz in Form von kleinen rhombischen Säulen durch wechselseitige Zersetzung von schwefelsaurem Kupferoxyd und unterschwefelsaurem Baryt. Die Krystalle verwittern an der Luft (Heeren). — Ein basisches Salz von der Zusammensetzung $4CuO.S_2O_5 + 4HO$ entsteht, nach Heeren, als blaugrüner Niederschlag, wenn man die Lösung des neutralen Salzes mit wenig Ammoniak versetzt.

Unterschwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak, $CuO . S_2O_5 + 2 H_3N$, krystallisirt in dünnen tafelartigen violettblauen Prismen mit schiefer Endfläche, wenn man die Lösung des unterschwefelsauren Kupferoxydes mit Ammoniak übersättigt (Heeren). Schweizer[1]) erhielt diese Verbindung auch durch Zersetzung der Doppelverbindung von schwefelsaurem Ammoniumoxyd und Kupferoxyd-Ammoniak ($NH_4O . SO_3 + CuO . H_3N$) mittelst unterschwefelsauren Baryts. Die Krystalle sind luftbeständig, lösen sich schwierig in kaltem Wasser, leichter in Wasser von 40° C. Eine Lösung dieser Verbindung giebt mit Chlorwasserstoffsäure einen hellgrünen, in Wasser unlöslichen Niederschlag, welcher, zwischen Fliesspapier getrocknet, die Zusammensetzung $2 CuCl + 7 CuO + 9 HO$ zeigt. Eine grosse Menge Wasser zersetzt dieselbe in Kupferoxydhydrat, unterschwefelsaures Ammoniumoxyd und freies Ammoniak. Die trockene Verbindung verändert sich erst bei 160° C.; sie färbt sich dunkelgrün, während ein Theil des Ammoniaks entweicht und ein Theil der Unterschwefelsäure zu Schwefelsäure oxydirt wird (Schweizer).

Unterschwefelsaures Lanthanoxyd wird durch doppelte Zersetzung erhalten und ist krystallisirbar.

Unterschwefelsaures Lithion, $LiO . S_2O_5 + 2 HO$, wird durch Zersetzung von unterschwefelsaurem Baryt und schwefelsaurem Lithion erhalten. Es krystallisirt undeutlich, löst sich leicht in Wasser und ist in Alkohol unlöslich (Rammelsberg).

Unterschwefelsaure Magnesia, $MgO . S_2O_5 + 6 HO$, krystallisirt beim Verdampfen einer aus unterschwefelsaurem Baryt und schwefelsaurer Magnesia gemischten Lösung in sechsseitigen luftbeständigen Säulen. Das Salz ist sehr leicht löslich in Wasser (Heeren).

Unterschwefelsaures Manganoxydul: $MnO . S_2O_5 + 6 HO$. Ueber die Darstellung siehe Unterschwefelsäure (S. 611). Durch vorsichtigen Zusatz von Barytwasser wird das gleichzeitig entstandene schwefelsaure Salz entfernt. Das Salz scheidet sich beim Verdunsten in rosenrothen, meistens undeutlichen Krystallen ab, welche sehr zerfliesslich sind (Marignac).

Unterschwefelsaures Natron, $NaO . S_2O_5 + 2 HO$, wird wie das entsprechende Kalisalz erhalten, es krystallisirt beim Verdunsten der Lösung in grossen, luftbeständigen, wasserhellen, geraden rhombischen Säulen, schmeckt bitter, ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (Heeren). Es ist optisch zweiaxig, die Krystalle sind optisch positiv, zeigen eine beträchtliche Dispersion; der Winkel der Axen ist in der Luft bei Roth 126° 25′, bei Violett 134° 40′.

Unterschwefelsaures Nickeloxydul, $NiO . S_2O_5 + 6 HO$, wird wie das Kobaltsalz erhalten; es scheidet sich beim Verdunsten der Lösung in langen, dünnen Prismen von grüner Farbe aus. — Versetzt man die Lösung mit Ammoniak, so scheidet sich unterschwefelsaures Nickeloxydul-Ammoniak, $NiO . S_2O_5 + 3 H_3N$, in Gestalt eines blauen Pulvers ab, welches aus einer Lösung in erwärmter Ammoniakflüssigkeit in schönen violblauen, zu Tafeln verkürzten Prismen auskrystallisirt. Durch Wasser wird diese Verbindung zersetzt.

Unterschwefelsaures Quecksilberoxydul, $Hg_2O . S_2O_5$, bil-

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVII, S. 430.

det sich in Form von farblosen, undeutlichen Krystallen beim Abdampfen einer Lösung von frisch gefälltem Quecksilberoxydul in wässeriger Unterschwefelsäure. In kaltem Wasser ist das Salz schwierig löslich, durch heisses Wasser wird es zersetzt. In höherer Temperatur zerfällt es in Quecksilber, schweflige Säure und schwefelsaures Salz (Rammelsberg). — Ein basisches Quecksilberoxydsalz scheint sich beim Digeriren von überschüssigem Quecksilberoxyd in wässeriger Unterschwefelsäure zu bilden.

Unterschwefelsaures Silberoxyd: $AgO . S_2O_5 + 2HO$. Löst man kohlensaures Silberoxyd in wässeriger Unterschwefelsäure, so krystallisirt das Salz in luftbeständigen, geraden rhombischen Säulen aus (Heeren). — Durch Auflösen des Salzes in warmer Ammoniakflüssigkeit erhält man kleine glänzende Krystalle von unterschwefelsaurem Silberoxyd-Ammoniak, $AgO . S_2O_5 + 2H_3N + HO$ (Rammelsberg).

Unterschwefelsaurer Strontian, $SrO . S_2O_5 + HO$, wird wie das Barytsalz erhalten. Er schiesst aus der Lösung in hexagonalen Krystallen an, welche sich an der Luft nicht verändern und in Wasser leicht löslich sind (Heeren). Die Krystalle zeigen schwache negative Doppelbrechung mit starker Dispersion des Lichts.

Unterschwefelsaures Terbiumoxyd krystallisirt aus der Lösung und ist in Wasser auflöslich.

Unterschwefelsaure Thonerde wird durch wechselseitige Zersetzung von schwefelsaurer Thonerde und unterschwefelsaurem Baryt erhalten. Die Lösung liefert beim Verdunsten kleine Krystalle, indessen bildet sich dabei eine beträchtliche Menge schwefelsaurer Thonerde (Heeren).

Unterschwefelsaures Yttriumoxyd krystallisirt aus der Lösung und ist in Wasser auflöslich.

Unterschwefelsaures Zinkoxyd: $ZnO . S_2O_5 + 6HO$. Die durch Zusammenbringen von Zinkvitriol und unterschwefelsaurem Baryt erhaltene Lösung dieses Salzes liefert nur selten deutliche Krystalle, welche in Wasser sehr leicht löslich sind (Heeren). Löst man das Salz in concentrirter Ammoniakflüssigkeit, so erhält man beim Erkalten kleine Säulen von unterschwefelsaurem Zinkoxyd-Ammoniak, $ZnO . S_2O_5 + 2H_3N$ (Rammelsberg).

IV. Unterschweflige Säure [1]).

Dithionige Säure; Schwefeloxyd; geschwefelte schweflige Säure; *Acide hyposulfureux*; *Acidum hyposulfuricum*. Zusammensetzung: S_2O_2; als Hydrat: $HO . S_2O_2$; die Säure lässt sich auch als eine Schwefelsäure betrachten, in welcher 1 Aeq. Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist $HO . SO_2S$ (Koene) oder $\left.\begin{matrix} S_2O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2S_2$. Diese

[1]) Literatur: Gay-Lussac, Annal. de chim., T. LXXXV, p. 199; Herschel, Ed. Phil. Journ., T. I, p. 8 u. 396; T. II, p. 154; Kessler: Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. LXXIV, S. 274; Annal. d. Pharm. Bd. LXVIII, S. 231; Vohl, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIV, S. 237; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1856, S. 304; J. W. Slater, Chem. Gaz.: 1856, p. 369; Pharm. Centralbl. 1855, S. 801; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXVII, S. 175.

Säure ist bis jetzt im freien Zustande noch nicht bekannt; sie zerfällt bei den Versuchen, sie aus ihren Salzen durch eine stärkere Säure abzuscheiden, in schweflige Säure und Schwefel, nach der Gleichung, $S_2O_2 = SO_2 + S$. — Gay-Lussac stellte im Jahre 1813 zuerst die Ansicht auf, dass in den unterschwefligsauren Salzen eine niedrigere Oxydationsstufe als die schweflige Säure enthalten sei und nannte dieselbe *Acide hyposulfureux*. Diese Ansicht wurde durch Ed. Herschel 1820 bestätigt. — Die unterschweflige Säure bildet sich aus der schwefligen Säure theils durch Entziehung von Sauerstoff, so bei Einwirkung von Zink auf wässerige schweflige Säure, leichter durch Behandlung von reinem oder schwefligsaurem Alkali mit Schwefel oder mit Alkalimetallsulfureten.

Unterschwefligsaure Salze, Dithionigsaure Salze, *Hyposulfites*. Die unterschwefligsauren Salze der Basen RO sind nach der Formel: $RO.S_2O_2$ oder vielleicht: $\left.\begin{matrix}S_2O_4\\R_2\end{matrix}\right\} O_2S_2$ zusammengesetzt; bei den Salzen der Basen R_2O_3 setzt man auch wohl $r = \frac{2}{3}R$. Sie entstehen im Allgemeinen auf sehr mannigfaltige Weise. Nach Mitscherlich lösen sich einige Metalle wie Zink, Eisen u. s. w., in wässeriger schwefliger Säure ohne Entwickelung von Wasserstoffgas auf, unter Bildung von schwefligsaurem und unterschwefligsaurem Salz: $2Me + 3SO_2 = MeO.SO_2 + MeO.S_2O_2$. Unterschwefligsaure Salze entstehen ferner, wenn man neutrales schwefligsaures Alkali in concentrirter Lösung mit Schwefelblumen kocht; die Bildung erfolgt nach der Gleichung: $RO.SO_2 + S = RO.S_2O_2$ (Vauquelin). — Auch beim Kochen von Kalilauge oder Kalkmilch mit Schwefel, sowie beim Schmelzen von Alkalihydrat oder kohlensaurem Alkali mit Schwefel bei mässiger Temperatur erhält man neben dem betreffenden Schwefelmetall gleichzeitig unterschwefligsaures Salz, z. B. $3RO + 12S = 2RS_5 + RO.S_2O_2$. Das hierbei entstehende Polysulfuret kann auf verschiedene Weise ebenfalls in unterschwefligsaures Salz umgewandelt werden. Lässt man z. B. die Auflösung desselben an der Luft stehen, so verschwindet die dem Supersulfurete eigenthümliche gelbe Farbe allmälig, indem der Sauerstoff der atmosphärischen Luft einen Theil des Schwefels oxydirt, während der überschüssig vorhandene Schwefel sich abscheidet. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung: $RS_5 + 3O = RO.S_2O_2 + 3S$. Eine gleiche Einwirkung übt der atmosphärische Sauerstoff auf andere Schweflungsstufen der Alkalimetalle aus. Da die in dem Zweifach-Schwefelkalium und Zweifach-Schwefelnatrium enthaltene Menge Schwefel geradeauf zur Bildung von unterschwefligsaurem Salze hinreicht, so erfolgt in diesem Falle die Umwandlung ohne gleichzeitige Ausscheidung von Schwefel: $RS_2 + 3O = RO.S_2O_2$. Die Einfach-Schwefelalkalimetalle dagegen enthalten nicht die zur Bildung von unterschwefligsaurem Salze erforderliche Menge Schwefel; sie liefern daher unter der Einwirkung der atmosphärischen Luft zugleich auch kohlensaures Salz: $2RS + 4O = RO.S_2O_2 + RO.CO_2$. — Nach Vauquelin kann die Umwandlung der Sulfurete der Alkalimetalle in unterschwefligsaures Salz auch auf die Weise bewerkstelligt werden, dass man in die Auflösung derselben gasförmige schweflige Säure leitet, oder nach und nach eine Lösung des betreffenden schwefligsauren Salzes hinzufügt bis zur vollständigen Entfärbung der Flüssigkeit. Gleichzeitig scheidet sich dabei eine beträchtliche Menge Schwe-

fel aus: $2 RS_5 + 3 SO_2 = 2 (RO . S_2O_2) + 9 S$; ferner: $2 RS + 3 SO_2 = 2 (RO . S_2O_2) + S$. Die Zersetzung ist jedoch keineswegs so einfach; nach Mitscherlich wird dabei gleichzeitig Schwefelwasserstoff entwickelt und schwefligsaures Salz gebildet und der durch die Wechselwirkung von Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure abgeschiedene Schwefel tritt, nach Langlois, an das schwefligsaure Salz, so dass die Umsetzung durch folgendes Schema ausgedrückt wird: $2 RS + 3 SO_2 + 2 HO = 2 (RO . SO_2) + 2 HS + SO_2$; hieraus bildet sich sodann: $2 (RO . SO_2) + 3 S + 2 HO$, und endlich entsteht: $2 (RO . S_2O_2) + 2 HO + S$. Wenn man jedoch berücksichtigt, dass nach Ludwig's Beobachtung beim Erwärmen von wässeriger schwefliger Säure mit Wasserstoffsupersulfid Pentathionsäure gebildet wird, so erscheint es sehr wahrscheinlich, dass diese Säure auch hier zu Anfang der Reaction entsteht, sich aber in der stark alkalischen Flüssigkeit alsbald in unterschweflige Säure umsetzt. Um bei diesem Processe die Entstehung von trithionsaurem Salze zu vermeiden, darf man keinen Ueberschuss an schwefliger Säure anwenden. —

Die Umwandlung der Sulfurete in unterschwefligsaures Salz kann endlich noch dadurch bewirkt werden, dass man in die noch heisse Lösung eine ebenfalls heisse Lösung von saurem chromsaurem Kali tröpfelt; hierbei scheidet sich grünes Chromoxyd ab. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung: $2 RS_5 + 4 (RO . 2 CrO_3) = 5 (RO . S_2O_2) + 4 Cr_2O_3 + RO$ (Döpping, Kessler).

Die unterschwefligsauren Salze der Alkalien sowie das Kalk- und Strontiansalz sind leicht löslich in Wasser; das Baryt- und Bleioxydsalz lösen sich jedoch gar nicht oder nur schwierig. Ausser den Salzen der Alkalien und alkalischen Erden kennt man bis jetzt nur wenige einfache Salze der unterschwefligen Säure, da die Metallsalze ausserordentlich zur Zersetzung geneigt sind. Viel beständiger dagegen sind die Doppelverbindungen, welche Alkali und schweres Metalloxyd enthalten. Werden die Lösungen der unterschwefligsauren Salze mit einer Säure versetzt, so bleiben sie im ersten Augenblicke klar und entwickeln keinen besonderen Geruch; sehr bald tritt jedoch eine milchige Trübung von ausgeschiedenem Schwefel ein, während sich zugleich der Geruch nach schwefliger Säure bemerklich macht. Durch Erwärmung wird die Zersetzung beschleunigt, ist jedoch bei nicht allzu kleinen Mengen des unterschwefligsauren Salzes oft nach Verlauf von einigen Wochen noch nicht vollständig beendigt. — Der durch verdünnte Säuren aus den Auflösungen der unterschwefligsauren Salze abgeschiedene Schwefel besitzt immer eine deutlich gelbe Farbe; nur die Essigsäure scheidet denselben von weisser Farbe ab. Kohlensäuregas bewirkt keine Zersetzung. — Behandelt man ein unterschwefligsaures Salz in fester Form mit einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure oder einer anderen Säure, so entwickelt sich unter Aufbrausen Schwefligsäuregas; nimmt man die Operation auf einem Silberbleche vor, so wird die Stelle des Silbers, wo sich die befeuchtete Masse befindet, nach einiger Zeit geschwärzt. — Concentrirte Salpetersäure oxydirt die unterschweflige Säure in ihren Salzen zu Schwefelsäure, und wenn sich bei der Oxydation kein Schwefel ausgeschieden hat, so ist die Menge der gebildeten Schwefelsäure doppelt so gross, als zur Sättigung der Base, mit welcher die unterschweflige Säure verbunden war, zu einem neutralen Salze nothwendig ist. Die unterschwefligsauren Salze wer-

den durch eine Auflösung von übermangansaurem Kali in alkalischer Lösung unter Aufnahme von 4 Aeq. Sauerstoff in schwefelsaure Salze verwandelt; in saurer Lösung jedoch ist die Oxydation unvollständig (Péan de Saint-Gilles). — Beim Kochen der Lösungen für sich werden die unterschwefligsauren Salze nicht zersetzt; das Kalksalz jedoch spaltet sich in schwefligsauren Kalk und freien Schwefel. — Die unterschwefligsauren Salze sind unlöslich in Alkohol. — Durch Glühen unter Luftabschluss erleiden sie Zersetzung, diejenigen, deren Base ein fixes Alkali ist, verwandeln sich in ein Gemenge von schwefelsaurem Alkali und Schwefelmetall; die Salze mit einer alkalischen Erde als Base entwickeln etwas Schwefelwasserstoff und Schwefel und lassen einen Rückstand von schwefelsaurem Salz und Schwefelmetall, der sehr häufig noch beträchtliche Mengen schwefligsaures Salz enthält. Die Salze mit einem Oxyde der Schwermetalle liefern in der Regel nur Schwefelmetall, indem Schwefel und schweflige Säure entweichen. In dem Löthrohrverhalten stimmen die unterschwefligsauren Salze mit den schwefelsauren Salzen überein.

Die unterschwefligsauren Salze, und unter diesen besonders das Natronsalz, erleiden in neuerer Zeit in der Daguerreotypie und Photographie eine ausgedehnte Anwendung zur Entfernung des in der *Camera obscura* unzersetzt gebliebenen Jodsilbers. Sie besitzen nämlich die Eigenschaft frisch gefälltes Chlorsilber und Jodsilber zu einer süsslich schmeckenden Flüssigkeit aufzulösen. Man benutzt das unterschwefligsaure Natron ferner in der Technik (als Antichlor s. d. Art.), um aus mit Chlor gebleichten Waaren das Chlor vollständig zu entfernen; so wie auch als Beizen beim Zeugdruck. In der analytischen Chemie lässt sich das unterschwefligsaure Natron wegen der eigenthümlichen Zersetzung der Säure anstatt des Schwefelwasserstoffs als Fällungsmittel vieler Metalloxyde, sowie als Trennungsmittel vieler derselben von einander benutzen (Vohl. Slater). Setzt man eine wässerige Lösung von unterschwefligsaurem Natron zu einem Gemenge von verdünnter Chlorwasserstoffsäure und metallischem Zink, so tritt eine reichliche Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas ein, welches letztere wahrscheinlich grösstentheils aus dem Schwefel der bei der Zersetzung der unterschwefligen Säure entstehenden schwefligen Säure gebildet wird, während der bei dieser Zersetzung frei werdende Schwefel sich in zusammengeballten Flocken abscheidet. Um die Abscheidung einer zu grossen Menge von Schwefel zu vermeiden, darf man das Natronsalz erst hinzusetzen, wenn die Wasserstoffgasentwickelung bereits lebhaft im Gange ist (Vohl).

Unterschwefligsaures Ammoniumoxyd, $3(NH_4O . S_2O_2) + aq.$ (Rammelsberg), wird durch Wechselzersetzung erhalten, wenn man eine Lösung von unterschwefligsaurem Kalk mit kohlensaurem Ammoniumoxyd zusammenbringt. Beim Eindampfen scheidet sich das Salz in Nadeln oder rhombischen Tafeln aus, welche an der Luft schnell zerfliessen.

Unterschwefligsaurer Baryt: $BaO . S_2O_2 + aq.$ Man erhält dieses Salz in Form eines weissen Niederschlages beim Vermischen der Lösungen von unterschwefligsaurem Natron und essigsaurem Baryt. Um das Salz völlig auszuscheiden, setzt man etwas Alkohol hinzu und wäscht auch damit aus. Das Krystallwasser wird, nach H. Rose, hartnäckig zurückgehalten. Das wasserfreie Salz giebt bei Glühhitze

Schwefel aus und hinterlässt einen Rückstand von Schwefelbarium, schwefelsaurem und schwefligsaurem Baryt: $6(BaO.S_2O_2) = BaS + 2(BaO.SO_2) + 3(BaO.SO_3) + 6S$ (Rammelsberg).

Unterschwefligsaures Bleioxyd, $PbO.S_2O_2$, wird durch wechselseitige Zersetzung von essigsaurem oder salpetersaurem Bleioxyd mit einem löslichen unterschwefligsaurem Salze erhalten. Es bildet so einen weissen, in Wasser nur sehr wenig löslichen Niederschlag, löst sich aber in den Auflösungen der unterschwefligsauren Alkalien zu Doppelsalzen auf. Das Salz schwärzt sich beim Erhitzen und hinterlässt einen Rückstand von Schwefelblei und schwefelsaurem Bleioxyd, während schweflige Säure entweicht. Beim Erhitzen an der Luft verglimmt es wie Zunder.

Unterschwefligsaures Bleioxyd-Ammoniumoxyd, $PbO.S_2O_2 + 2(NH_4O.S_2O_2) + 5HO$ (Rammelsberg), entsteht durch Auflösen von unterschwefligsaurem Bleioxyd in unterschwefligsaurem Ammoniumoxyd und scheidet sich beim Verdunsten der Lösung in zu Tafeln verkürzten rhombischen Säulen aus. Das Doppelsalz löst sich unverändert in Wasser auf; die Lösung trübt sich jedoch nach einiger Zeit durch Ausscheidung von unterschwefligsaurem Bleioxyd. Beim Erhitzen bildet sich Schwefelblei.

Unterschwefligsaures Bleioxyd-Bariumoxyd ist schwer löslich und wird erhalten durch wechselseitige Zersetzung der Lösungen der Alkalidoppelsalze mit essigsaurem Baryt.

Unterschwefligsaures Bleioxyd-Kali: $PbO.S_2O_2 + 2(KO.S_2O_2) + 2HO$. Zur Darstellung desselben schüttelt man das frisch gefällte Bleisalz mit einer verdünnten Lösung von unterschwefligsaurem Kali. Beim Erkalten erstarrt alsdann die ganze Flüssigkeit zu einer Masse äusserst feiner seideglänzender Nadeln, welche sich so dicht an einander legen, dass man die krystallinische Beschaffenheit fast nicht wahrnimmt. Die Mutterlauge wird durch Auspressen entfernt; denn durch Umkrystallisiren aus Wasser kann die Verbindung nicht gereinigt werden, da sie vom Wasser eine partielle Zersetzung erfährt, indem sich das Bleisalz in glänzenden Krystallflittern ausscheidet. Auch muss man sich hüten, bei der Darstellung des Doppelsalzes die Lösungen zum Sieden zu erhitzen, weil sich in diesem Falle Schwefelblei bilden würde. Die Verbindung löst sich ohne Schwierigkeit in unterschwefligsaurem Kali auf, und in dieser Auflösung zeigt Schwefelsäure die Gegenwart des Bleies erst nach einiger Zeit an, wobei dann zugleich Schwefel mit niederfällt; durch schwefelsaure Salze dagegen wird die Lösung nicht gefällt.

Unterschwefligsaurer Bleioxyd-Kalk, $PbO.S_2O_2 + 2(CaO.S_2O_2) + 4HO$, fällt als krystallinisch-körniger Niederschlag zu Boden, wenn man die Lösung von unterschwefligsaurem Bleioxyd in unterschwefligsaurem Kalk mit Alkohol versetzt.

Unterschwefligsaures Bleioxyd-Natron wird wie das Kalidoppelsalz erhalten. — Das Strontiandoppelsalz ist nicht krystallisirbar; Alkohol fällt es aus seiner Auflösung in Form einer syrupartigen Masse.

Unterschwefligsaures Eisenoxydul, $2(FeO.S_2O_2) + 5HO$ (Koene). Zur Darstellung dieses Salzes löst man metallisches Eisen in wässeriger schwefliger Säure, scheidet aus dieser Lösung durch Verdampfen oder durch Zusatz von Alkohol das schwefligsaure Salz

aus und erhält alsdann beim weiteren Eindampfen der Mutterlauge Krystalle des obigen Salzes, welche beständiger sind, als die des schwefligsauren Eisenoxyduls und bei vollständigem Luftausschluss unverändert aufbewahrt werden können. Rammelsberg erhielt das Salz in kleinen grünen Krystallen, gemengt mit einem basischen Oxydsalze, durch Vermischen der Lösungen von Eisenvitriol und unterschwefligsaurem Baryt oder Strontian. Versucht man das Salz unter Luftzutritt weiter einzudampfen, so bildet sich zuerst etwas Eisenoxydsalz, welches dann zersetzend auf das unterschwefligsaure Salz einwirkt und die Bildung von tetrathionsaurem Eisenoxydul veranlasst. Letzteres zerfällt beim weiteren Verdampfen in schwefelsaures Eisenoxydul, schweflige Säure und Schwefel (Fordos und Gélis).

Unterschwefligsaures Goldoxydul-Natron: $AuO.S_2O_2 + 3(NaO.S_2O_2) + 4HO$. Von Fordos und Gèlis entdeckt in der von Fizeau angegebenen Lösung aus 1 Thl. Goldchlorid in 500 Thln. Wasser und 3 Thln. krystallisirtem unterschwefligsaurem Natron, welche zur Fixirung der Daguerre'schen Bilder dient. Zur Darstellung dieses Doppelsalzes löst man 1 Thl. Goldchlorid in 50 Thln. Wasser und giebt diese Lösung nach und nach zu einer Lösung von 3 Thln. unterschwefligsaurem Natron. Nach jedem Zusatze der Goldlösung nimmt die Flüssigkeit eine rothe Farbe an, welche jedoch bald wieder verschwindet. Erst nachdem dies geschehen ist, fügt man eine neue Menge der Goldlösung hinzu. Giebt man alsdann möglichst starken Alkohol zu der Lösung, so schlägt sich das Doppelsalz, aber noch verunreinigt durch andere Substanzen, nieder, welche letztere man durch wiederholtes Auflösen in wenig Wasser und Fällen mit Alkohol allmälig entfernt. Das reine Doppelsalz enthält 37,5 Proc. Gold. Die alkoholische Flüssigkeit, aus welcher sich dasselbe abgesetzt hat, besteht aus Chlornatrium und tetrathionsaurem Natron. Die Bildung der Doppelverbindung wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$8(NaO.S_2O_2) + AuCl_3 + 4HO = AuO.S_2O_2 + 3(NaO.S_2O_2) + 4HO + 2(NaO.S_4O_5) + 3NaCl.$$

Das unterschwefligsaure Goldoxydul-Natron ist farblos, besitzt einen süsslichen Geschmack, löst sich in Wasser und kann daraus krystallisirt erhalten werden. In absolutem Alkohol ist es unlöslich. Durch verdünnte Säuren wird es nicht verändert; Salpetersäure scheidet Gold daraus ab. Schwefelwasserstoff schlägt Schwefelgold daraus nieder; Eisenoxydulsalze und Oxalsäure wirken jedoch nicht reducirend darauf ein. — Versetzt man die Lösung dieses Doppelsalzes mit Chlorbarium, so erhält man das entsprechende Barytdoppelsalz. Aus der Lösung desselben scheidet sich auf Zusatz von genau 3 Aeq. Schwefelsäure schwefelsaurer Baryt ab, und das Filtrat enthält alsdann die saure Verbindung $3(HO.S_2O_2) + AuO.S_2O_2$ (Fordos und Gélis).

Unterschwefligsaures Kadmiumoxyd wird erhalten durch Zusammenbringen der Lösungen von schwefelsaurem Kadmiumoxyd und unterschwefligsaurem Baryt. Es ist äusserst leicht löslich in Wasser und Alkohol, und liefert beim Verdampfen kein festes Salz, sondern zersetzt sich bei starker Concentration.

Unterschwefligsaures Kali. Dieses Salz ist vorzüglich von Döpping, Kessler, Rammelsberg und Plessy untersucht worden. Es lässt sich auf sehr verschiedene Weise darstellen und zeigt einen wechselnden Gehalt an Krystallwasser; am vortheilhaftesten sind die

beiden folgenden Methoden. Man kocht eine concentrirte Lösung von schwefligsaurem Kali bei 115° C. mit überschüssigem Schwefel; oder nach der von Kessler verbesserten Döpping'schen Methode trägt man in eine heisse Lösung von Fünffach-Schwefelkalium eine ebenfalls heisse Lösung von zweifach-chromsaurem Kali in kleinen Portionen ein, und wartet mit dem Zusatze einer neuen Menge jedesmal so lange, bis das ausgeschiedene Chromoxyd eine rein grüne Farbe angenommen hat. Wenn man die auf die eine oder andere Weise erhaltene Lösung des Salzes bei 30° C. abdampft, so krystallisirt dasselbe daraus in sehr dünnen vierseitigen Prismen aus, welche sich in Wasser mit grosser Leichtigkeit lösen und selbst zerfliesslich sind, von Alkohol aber nicht gelöst werden. Diese Prismen entsprechen der Formel $3(KO . S_2O_2) + HO$, welche 3 Proc. Wasser verlangt (Rammelsberg, Kessler). Das Krystallwasser entweicht bei etwa 200°C.; in höherer Temperatur findet eine derartige Umsetzung der Elemente statt, dass man ein Gemenge von 1 Aeq. Fünffach-Schwefelkalium und 3 Aeq. schwefelsaurem Kali erhält (Rammelsberg).

Die von diesen Prismen vorsichtig abgegossene Mutterlauge liefert nach dem Erkalten bei heftigem Schütteln oder Umrühren eine Menge kleiner, körniger Krystalle. Werden diese in der Lösung, aus welcher sie sich abgeschieden haben, unter Zusatz von wenig Wasser und bei gelinder Wärme wieder aufgelöst, so schiessen beim Erkalten grosse farblose Krystalle an, deren Grundform ein Rhombenoctaëder ist. Sie enthalten 13,62 Proc. Wasser und sind nach Kessler $= 3(KO . S_2O_2) + 5HO$; nach Döpping, welcher diese Krystalle zuerst beobachtete, $2(KO . S_2O_2) + 3HO$.

Die Krystalle sind, nach Kessler, vollkommen farblos und sehr glänzend, zerfliessen nicht an mässig feuchter Luft, verwittern sogleich über Schwefelsäure oder auch, wenn sie bis 40° C. erwärmt werden. Sie lösen sich unter starker Kälteerzeugung in Wasser sehr leicht auf; ihre Lösung reagirt neutral und hält sich selbst bei Luftzutritt ganz unverändert. Dass Döpping diese Krystalle von gelber Farbe erhielt, schreibt Kessler einer Beimengung von chromsaurem Kali zu. — Bisweilen erhält man diese octaëdrischen Krystalle unmittelbar aus einer Lösung vor oder nach den prismatischen Krystallen. Sie entstehen jedesmal, wenn man in die bei 30° C. verdampfte Lösung einen octaëdrischen Krystall legt (Kessler). —

Döpping erwähnt noch eines in Prismen krystallisirenden Salzes mit 8½ Proc. Wasser, von der Zusammensetzung $KO . S_2O_2 + HO$, welches Kessler indessen nicht erhalten konnte. —

Plessy's Salz von der Formel $KO . S_2O_2 + 2HO$, hält Kessler für identisch mit dem octaëdrischen Salze. — Das unterschwefligsaure Kali erleidet keine technische Anwendung, da es durch das leichter darstellbare und beständigere Natronsalz vollständig ersetzt wird.

Unterschwefligsaures Kali mit Quecksilbercyanid, $KO . S_2O_2 + HgCy$, wurde von Kessler nur einmal erhalten. Vermischt man die Lösungen gleicher Aequivalente der beiden constituirenden Salze, so tritt, wahrscheinlich durch die Bildung von Cyankalium, eine stark alkalische Reaction ein. Gewöhnlich erhält man beim Verdunsten dieser Lösung in der Wärme oder in der Kälte, sowie auch bei Zusatz von Alkohol ein Gemenge von kleinen Krystallblättchen und Krystallkörnern, wahrscheinlich unterschwefligsaures Queck-

silberoxyd-Kali und das Doppelcyanür. Das eigentliche Doppelsalz von unterschwefligsaurem Kali mit Quecksilbercyanid, welches viel leichter löslich ist als die ebengenannten Verbindungen, erhielt Kessler einmal, als sich nach Zusatz von etwas Alkohol ein Theil jenes Gemenges abgesetzt hatte und die Mutterlauge im Vacuum concentrirt wurde. Es krystallisirt in grossen vierseitigen Prismen. Zwischen Fliesspapier getrocknet, werden dieselben nach einigen Tagen gelb, verlieren ihre Durchsichtigkeit und riechen nach Blausäure; über Schwefelsäure getrocknet, verlieren sie 2 Proc. Wasser, werden ebenfalls undurchsichtig, zersetzen sich aber dann nicht weiter. Das so getrocknete Doppelsalz giebt beim Erhitzen in einem Röhrchen kein Wasser, schmilzt, und lässt unter Entwickelung von schwefliger Säure, Cyan, Quecksilber und Schwefelquecksilber, einen Rückstand von Schwefelkalium und schwefelsaurem Kali.

Unterschwefligsaurer Kalk: $CaO . S_2O_2 + 6HO$. Dieses Salz entsteht, nach Herschel, wenn man zu einer, durch Kochen von Kalkmilch mit Schwefel erhaltenen Lösung von Schwefelcalcium und unterschwefligsaurem Kalke so lange schweflige Säure giebt, bis die Lösung farblos und neutral geworden ist. Nach dem Verdampfen des Filtrats unterhalb 60⁰C. krystallisirt das Salz aus. Nach Kessler erhält man das Salz auch durch Vermischen von 7 Thln. krystallisirtem Chlorcalcium ($CaCl + 6HO$) und 8 Thln. unterschwefligsaurem Natron in heissen concentrirten Lösungen. Beim Erkalten krystallisirt viel Chlornatrium aus; man concentrirt dann die Flüssigkeit bei einer unterhalb 50⁰C. bleibenden Temperatur, und lässt dieselbe, wenn keine Ausscheidung von Chlornatrium mehr stattfindet und die Flüssigkeit sich anfängt zu trüben, auf 30⁰C. erkalten, worauf das Salz im reinen Zustande auskrystallisirt. Die Krystalle sind grosse sechsseitige Säulen, welche sich in Wasser sehr leicht auflösen. Erhitzt man die Lösung über 60⁰C., so zerfällt das Salz in Schwefel und schwefelsauren Kalk.

Unterschwefligsaures Kobaltoxydul, $CoO . S_2O_2 + 6HO$, wurde von Rammelsberg dargestellt, durch Zusammenbringen der Lösungen von schwefelsaurem Kobaltoxydul und unterschwefligsaurem Strontian. Die rothe Lösung nimmt während des Verdampfens eine blaue Farbe an und liefert eine dunkelrothe Krystallmasse des obigen Salzes.

Unterschwefligsaures Kupferoxydul ist für sich noch nicht dargestellt worden; dagegen kennt man einige Doppelverbindungen desselben mit unterschwefligsauren Alkalien, welche durch Zusammenmischen der letzteren mit Kupferoxydsalzen entstehen. Ihre Lösungen sind farblos und von süssem Geschmack. Alkalien veranlassen die Ausscheidung von Kupferoxydul; durch Säuren werden sie nur beim Erwärmen zersetzt. — Ein Kalidoppelsalz von der Zusammensetzung: $Cu_2O . S_2O_2 + KO . S_2O_2 + 2HO$, erhält man, nach Rammelsberg, beim Vermischen der Lösungen von unterschwefligsaurem Kali und schwefelsaurem oder essigsaurem Kupferoxyd. Es scheidet sich allmälig in Form eines gelben Niederschlages ab, welcher sich bald schwärzt in Folge der Bildung von Schwefelkupfer und sich beim Erhitzen mit Wasser völlig in Schwefelkupfer umsetzt, während schweflige Säure und Schwefelsäure von dem Wasser aufgenommen werden. — Aus einer Lösung dieses Salzes in unterschwefligsaurem Kali scheidet

sich auf Zusatz von Alkohol eine ölige Flüssigkeit ab, welche zu einem weissen Salze von der Zusammensetzung, $Cu_2O . S_2O_2 + 3(KO . S_2O_2) + 3HO$, erstarrt (Rammelsberg). — Ein Natrondoppelsalz von der Zusammensetzung $3(Cu_2O . S_2O_2) + 2(NaO . S_2O_2) + 5HO$ (Lenz) wird, wie das zuerst erwähnte Kalidoppelsalz, in Form eines gelben krystallinischen Niederschlags erhalten, der am besten mit essigsäurehaltigem Wasser ausgewaschen wird. Aus der Lösung desselben in unterschwefligsaurem Natron fällt Alkohol ein weisses Salz von der Zusammensetzung: $Cu_2O . S_2O_2 + 3(NaO . S_2O_2) + 2HO$. — Nach Schütte krystallisirt ein Salz von der Zusammensetzung: $3(Cu_2O . S_2O_2) + CuO . S_2O_2 + 4(NaO . S_2O_2) + 4H_3N$ oder $\left.\begin{matrix}Cu_2O\\Cu\ O\end{matrix}\right\} . S_2O_2 + NaO . S_2O_2 + H_3N$ in kleinen violetten luftbeständigen Nadeln aus, wenn man zu einer ammoniakalischen Lösung eines Kupferoxydsalzes eine concentrirte Lösung von unterschwefligsaurem Natron setzt. Die Krystalle entwickeln bei 100° C. Ammoniak und zersetzen sich in noch höherer Temperatur, sowie auch in kaltem Wasser.

Unterschwefligsaure Magnesia, $MgO . S_2O_2 + 6HO$ (Herschel. Rammelsberg), wird erhalten durch Kochen einer Lösung von schwefligsaurer Magnesia mit Schwefelblumen und Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure. Das Salz scheidet sich in Form von kleinen Krystallen des ein- und eingliedrigen Systems ab, welche sich an der Luft unverändert erhalten und leicht löslich sind. Es schmilzt beim Erhitzen, unter Ausgabe von Wasser, Schwefel und schwefliger Säure, und hinterlässt nach dem Glühen ein Gemenge von schwefelsaurer und schwefligsaurer Magnesia und kaustischer Magnesia.

Unterschwefligsaures Magnesia-Ammoniumoxyd, $MgO . S_2O_2 + NH_4O . S_2O_2 + 6HO$, ist von Kessler dargestellt. Man erhält es durch Zersetzung des schwefelsauren Magnesia-Ammoniumoxyds mit unterschwefligsaurem Strontian. Die concentrirte Lösung trübt sich in der Wärme sehr leicht und setzt erst unter dem Gefrierpunkte des Wassers sehr leicht zerfliessliche Krystalle ab.

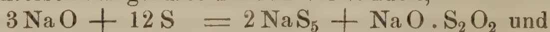
Unterschwefligsaures Magnesia-Kali, $MgO . S_2O_2 + KO . S_2O_2 + 6HO$ (Rammelsberg. Kessler), scheidet sich beim Erkalten einer heissen Lösung gleicher Aequivalente von unterschwefligsaurem Kali und unterschwefligsaurer Magnesia in Krystallen ab. Beim Eindampfen der Mutterlauge in niedriger Temperatur erhält man eine weitere Ausscheidung desselben Salzes. Die Krystalle werden besonders durch Einlegen von schon gebildeten Krystallen in die concentrirte Auflösung von ausgezeichneter Grösse erhalten. Sie sind leicht löslich und zerfliessen an der Luft (Kessler).

Unterschwefligsaures Manganoxydul ist nur in Lösung bekannt und entsteht durch Zusammenbringen der Lösungen von unterschwefligsaurem Baryt oder Strontian und schwefelsaurem Manganoxydul. Die Lösung zersetzt sich beim Eindampfen in Schwefel und schwefelsaures Manganoxydul. — Das unterschwefligsaure Manganoxydul bildet sich auch, nach Rammelsberg, beim Auflösen von frisch gefälltem Schwefelmangan in überwässeriger schwefliger Säure.

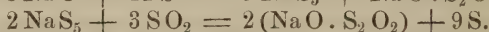
Unterschwefligsaues Natron: $NaO . S_2O_2 + 5HO$ (Rammelsberg). Dieses Salz wurde im Jahre 1799 von Chaussier bei der Bereitung von Soda durch Glühen des schwefelsauren Natrons mit Kohle entdeckt. Vauquelin stellte dasselbe zuerst durch Kochen

des schwefligsauren Natrons mit Schwefel dar. — Die verschiedenen Bildungsweisen des unterschwefligsauren Natrons, entsprechend denen des Kalisalzes, wurden bereits oben (S. 616) im Allgemeinen besprochen. Zur Darstellung desselben empfiehlt Walchner[1]) folgendes Verfahren: Man erhitzt ein Gemenge aus 3 Thln. vollkommen trockenem kohlensaurem Natron und 1 Thl. fein gepulvertem Schwefel in einer Porcellanschale allmälig bis zum Schmelzpunkte des Schwefels, und rührt die zusammenbackende Masse öfters um, damit sie möglichst viel mit der Luft in Berührung kommt. Das gebildete Schwefelnatrium verwandelt sich dabei nach und nach unter gelindem Erglühen in schwefligsaures Natron. Hierauf löst man die Masse in wenig Wasser, filtrirt und verwandelt das schwefligsaure Natron durch Kochen mit Schwefel in unterschwefligsaures Salz. Dasselbe setzt sich aus der concentrirten, fast farblosen Lösung in reinen und schönen Krystallen ab. — Nach Liebig neutralisirt man eine mit schwefliger Säure übersättigte Lösung von kohlensaurem Natron mit einer Lösung des letzteren Salzes, setzt hierauf so viel mit Schwefel gesättigte Aetznatronlauge hinzu, bis die Flüssigkeit eine gelbliche Färbung annimmt und bringt zur Krystallisation. — Nach Anthon[2]) bereitet man Schwefelnatrium durch Glühen von schwefelsaurem Natron mit überschüssiger Kohle bei einer nicht zu hohen Temperatur, damit die Masse nicht schmilzt, befeuchtet die kohlige gepulverte Masse und lässt so lange gasförmige schweflige Säure darauf einwirken, bis nur noch Spuren von Schwefelwasserstoff entweichen. Hierauf zieht man die Masse mit warmen Wasser aus und lässt auskrystallisiren. — Nach Graham lässt sich das Salz auch aus dem Gaskalke darstellen, welcher beim Reinigen des Steinkohlengases mittelst zerfallenen Kalkhydrats erhalten wird und der Hauptsache nach aus kohlensaurem und unterschwefligsaurem Kalk und Schwefelcalcium besteht. Zur Oxydirung des letzteren breitet man denselben einige Tage an der Luft aus, übergiesst ihn darauf mit dem gleichen Gewichte kalten Wassers, filtrirt die Lösung des unterschwefligsauren Kalkes ab und zersetzt dieselbe durch kohlensaures Natron. Aus dieser Lauge krystallisirt das unterschwefligsaure Natron meistens farblos und rein aus und kann nöthigenfalls durch Umkrystallisiren gereinigt werden.

Das unterschwefelsaure Natron wird ferner analog dem Kalisalz erhalten, wenn man Schwefel in siedender Natronlauge auflöst, und, durch die Auflösung einen Strom von schwefliger Säure bis zur vollständigen Entfärbung derselben leitet; es scheidet sich eine beträchtliche Menge Schwefel ab und das zuerst entstandene Polysulfuret wird vollständig in unterschwefligsaures Natron verwandelt,



$$3\,NaO + 12\,S = 2\,NaS_5 + NaO\,.\,S_2O_2 \text{ und}$$



$$2\,NaS_5 + 3\,SO_2 = 2\,(NaO\,.\,S_2O_2) + 9\,S.$$

— Nach Liebig übersättigt man eine Lösung von kohlensaurem Natron mit schwefliger Säure, neutralisirt dieselbe dann mit kohlensaurem Natron, kocht dann mit Schwefel, oder setzt eine mit Schwefel gesättigte Aetznatronlauge bis zur schwach gelblichen Färbung hinzu, filtrirt und bringt die Flüssigkeit zur Krystallisation.

Das unterschwefligsaure Natron krystallisirt, nach Rammels-

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLVI, S. 235. — [2]) Pharm. Centralbl. f. 1846, S. 414; Buchner's Rep. d. Pharm. Bd. XCII, S. 20.

berg, im klinorhombischen Systeme, löst sich in Wasser leicht, in Alkohol nicht. Es schmilzt beim Erhitzen bis 56° C. in seinem Krystallwasser. Die wässerige Lösung lässt sich selbst in verschlossenen Gefässen nicht unzersetzt aufbewahren, sondern scheidet Schwefel ab, indem schwefelsaures Natron gebildet wird; an der Luft verwandelt sich das Salz allmälig in schwefelsaures Natron. Beim Erhitzen des trockenen Salzes entweicht etwas Schwefel und der Rückstand ist ein Gemenge von Schwefelnatrium und schwefelsaurem Natron. Schmilzt man das Salz in einem Glaskölbchen und steigert die Temperatur bis zum wirklichen Sieden, so bleibt der Inhalt flüssig, wenn man das Kölbchen sogleich verstopft und ruhig auf einem schlechten Wärmeleiter stehen lässt, selbst noch bei gewöhnlicher Lufttemperatur. Entfernt man alsdann vorsichtig den Kork und taucht die Kugel eines Thermometers in die Flüssigkeit, oder wirft einen Krystall hinein, so erstarrt der ganze Inhalt plötzlich zu einer Krystallmasse; gleichzeitig findet eine Temperaturerhöhung statt, welche bis 25° C. betragen kann (Böttger). — Wie bereits früher erwähnt wurde, dient die Lösung des unterschwefligsauren Natrons in der Daguerreotypie und Photographie zur Entfernung des Jodsilbers von den dem Lichte ausgesetzt gewesenen Platten und Papieren, sowie ferner gemengt mit Goldchloridlösung, zum Fixiren der Daguerre'schen Bilder durch einen dünnen Ueberzug von Gold. Eine Lösung von Chlorsilber in unterschwefligsaurem Natron lässt sich zum Versilbern von Kupfer und Messing verwenden. Das unterschwefligsaure Natron wird ferner als Antichlor benutzt (s. 2te Aufl. Bd. II. Abth. 1, S. 42).

Unterschwefligsaures Nickeloxydul, $NiO . S_2O_2 + 6HO$, ist von Rammelsberg dargestellt. Es wird, wie das Kobaltsalz durch Wechselzersetzung von schwefelsaurem Nickeloxydul und unterschwefligsaurem Strontian erhalten, und bildet beim Verdampfen über Schwefelsäure grüne Krystalle des klinorhomboïdischen Systems. Beim Erhitzen entweichen Wasser, Schwefel und schweflige Säure und im Rückstande bleibt Schwefelnickel. — Es entsteht auch, nach Fordos und Gélis, beim weiteren Verdunsten der Lösung des Nickels in schwefliger Säure, nachdem das schwefligsaure Nickeloxydul bereits auskrystallisirt ist.

Unterschwefligsaures Nickeloxydul-Ammoniak, $NiO . S_2O_2 + 2H_3N + 6HO$, wird als blaues krystallinisches Pulver erhalten, wenn man die blaue ammoniakalische Lösung des vorigen Doppelsalzes mit Alkohol versetzt. Die Verbindung verändert sich rasch an der Luft.

Unterschwefligsaures Quecksilberoxyd-Kali, $3(HgO . S_2O_2) + 5(KO . S_2O_2)$, entsteht, wenn man Quecksilberoxyd in unterschwefligsaurem Kali auflöst, wobei sich die Flüssigkeit erwärmt. Beim Erkalten krystallisirt alsdann diese Doppelverbindung in farblosen Prismen aus, welche in Wasser schwer löslich sind. Säuren scheiden daraus Schwefel und Schwefelquecksilber ab. Jodkalium fällt aus der Lösung kein Quecksilberjodid.

Das Ammoniumoxyddoppelsalz, $HgO . S_2O_2 + 4(NH_4O . S_2O_2) + 2HO$, ist äusserst leicht zersetzbar. Es wird aus der Lösung durch Alkohol in farblosen Prismen abgeschieden. — Das Natrondoppelsalz ist nicht krystallisirbar.

Unterschwefligsaures Quecksilberoxydul-Kupferoxydul,

$3(Hg_2O . S_2O_2) + 5(Cu_2O . S_2O_2)$, setzt sich als braunrother Niederschlag ab, wenn man die Lösung des obigen Kalidoppelsalzes mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd vermischt. Durch Wasser wird die Verbindung zersetzt, indem Schwefelsäure in Lösung geht. Salpetersäure wirkt oxydirend.

Unterschwefligsaures Silberoxyd. Trotz des sehr energischen Vereinigungsbestrebens zwischen Silberoxyd und unterschwefliger Säure kennt man das eigentliche unterschwefligsaure Silberoxyd, wegen seiner ausserordentlichen Leichtzersetzbarkeit, fast gar nicht. Dagegen besitzt dasselbe ein grosses Bestreben, mit den unterschwefligsauren Salzen der Alkalien und alkalischen Erden Doppelsalze zu bilden. Diese wurden zuerst von Herschel beobachtet und untersucht. Der Weg zur Darstellung derselben ist im Allgemeinen der, dass man Silberoxyd in dem betreffenden unterschwefligsauren Salze auflöst, oder auch Chlorsilber oder salpetersaures Silberoxyd zur Lösung der unterschwefligsauren Salze setzt. Man kennt zwei Reihen dieser Doppelsalze, von denen die eine durch die allgemeine Formel $2(RO . S_2O_2) + AgO . S_2O_2$, und die andere durch die Formel $RO . S_2O_2 + AgO . S_2O_2$ ausgedrückt wird. Die Salze der ersten Reihe lösen sich leicht in Wasser und werden aus ihrer Lösung durch Alkohol gefällt, die Salze der zweiten Reihe dagegen sind unlöslich oder schwer löslich und scheiden sich krystallinisch oder in Form eines Pulvers aus, wenn man zur Lösung der Salze der ersten Reihe noch eine weitere Menge Silbersalz hinzufügt.

Unterschwefligsaures Silberoxyd-Natron: $AgO . S_2O_2 + 2(NaO . S_2O_2) + 2HO$. Zur Darstellung desselben tröpfelt man in eine Auflösung von unterschwefligsaurem Natron unter fortwährendem Umrühren so lange eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, bis ein bleibender Niederschlag entsteht. Auf Zusatz von Alkohol scheidet sich alsdann die Doppelverbindung in glänzenden Blättchen aus, welche mit Alkohol ausgewaschen werden (Herschel. Lenz). Fährt man aber, anstatt Alkohol hinzuzufügen, noch mit dem Zusatze der Silberlösung fort, so scheidet sich das Natrondoppelsalz der zweiten Reihe, $AgO . S_2O_2 + NaO . S_2O_2 + HO$, anfangs in Gestalt von Flocken ab, welche jedoch bald eine krystallinische Beschaffenheit annehmen (Herschel, Lenz). Diese unlöslichen Doppelsalze lösen sich leicht in Ammoniak und diese Lösung sowohl, wie die wässerige Lösung der Doppelsalze der ersten Reihe zeichnet sich durch einen intensiv süssen Geschmack aus. In allen diesen Lösungen kann das Silber durch Chlorwasserstoffsäure nicht nachgewiesen werden. Man gebraucht dieselben als Versilberungsflüssigkeiten. Diese Doppelsalze zersetzen sich äusserst leicht beim Erwärmen für sich, oder mit Wasser, unter Bildung von Schwefelsilber und schwefelsaurem Silberoxyd, weshalb man bei ihrer Darstellung bei möglichst niedriger Temperatur arbeiten muss. Säuren üben ebenfalls einen zersetzenden Einfluss aus, sowie auch ein Ueberschuss des unterschwefligsauren Alkalis. — Herschel hat ausserdem auch die Doppelsalze von Ammoniumoxyd, Kali, Kalk, Strontian und Bleioxyd auf ähnliche Weise dargestellt.

Unterschwefligsaurer Strontian, $SrO . S_2O_2 + 6HO$, wird wie das Barytsalz dargestellt. Alkohol fällt das Salz aus der Lösung in seideglänzenden Nadeln; aber auch ohne Zusatz von Alkohol kry-

stallisirt dasselbe vollständig in sehr grossen Krystallen aus, und wird durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren vollkommen rein erhalten. Das Salz hält bei 180° C. noch 1 Aeq. Krystallwasser zurück (Gay-Lussac. Herschel. Rammelsberg. Kessler). Das Strontiansalz mit 1 Aeq. Krystallwasser, $SrO . S_2O_2 + HO$, wird, nach Kessler, ebenfalls in kleinen Krystallen erhalten, wenn man die Lösung bei 50° C. oder darüber verdampft.

Unterschwefligsaures Zinkoxyd, $ZnO . S_2O_2$, erhält man durch wechselseitige Zersetzung von Zinkvitriol und unterschwefligsaurem Baryt. Es bildet sich ferner nach Rammelsberg, wiewohl schwierig, wenn man Schwefelzink in Wasser vertheilt und schweflige Säure hindurchleitet, sowie auch neben schwefelsaurem Zinkoxyd beim Auflösen von Zink in wässeriger schwefliger Säure; das schwefligsaure Salz krystallisirt aus und kann durch Alkohol vollständig entfernt werden. Nach Berzelius verwandelt sich das in Lösung befindliche schwefligsaure Zinkoxyd vollständig in unterschwefligsaures Zinkoxyd, wenn man die Lösung mit Schwefel digerirt. Wasserhaltiger Aether scheidet das unterschwefligsaure Zinkoxyd aus der alkoholischen Lösung in Form einer öligen Flüssigkeit ab, welche im Vacuum zu einer gummiartigen Masse eintrocknet (Koene). An der Luft zerfliesst es und wird oxydirt. Die concentrirte Lösung des Salzes zersetzt sich allmälig an der Luft unter Abscheidung von Schwefelzink und Bildung von trithionsaurem Zinkoxyd (Fordos und Gélis). Ebenso zerfällt das in Lösung befindliche Salz in höherer Temperatur in Schwefelsäure, schweflige Säure, Schwefelzink und schwefelsaures Zinkoxyd. — Erhitzt man die Lösung des unterschwefligsauren Zinkoxyds mit Ammoniak, so scheiden sich aus der Lösung zarte Krystalle von der Zusammensetzung $ZnO . S_2O_2 + H_3N$, ab (Rammelsberg).

V. Trithionsäure[1].

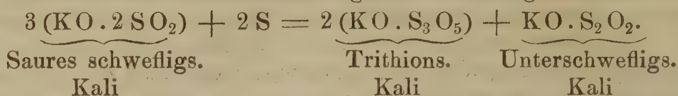
Syn. Niederschwefelsäure (Gmelin); geschwefelte Unterschwefelsäure; Schwefelunterschwefelsäure, *Acide hyposulfurique sulfuré*, *Acide sulfhyposulfurique* (Langlois). Zusammensetzung: S_3O_5; das Hydrat ist $HO . S_3O_5$.

Die Trithionsäure wurde im Jahre 1842 von Langlois entdeckt; sie bildet sich beim gelinden Erwärmen einer wässerigen Lösung von zweifach-schwefligsaurem Alkali mit Schwefel. Zur Darstellung derselben erhitzt man eine gesättigte Lösung von saurem schwefligsauren Kali mit Schwefelblumen in einem Kolben während 3 bis 4 Tagen, bis die anfänglich gelbe Farbe der Flüssigkeit verschwunden ist. Die Temperatur darf nicht bis zur Siedhitze gesteigert werden, weil die Verbindung dadurch zerstört wird; eine Temperatur von 50° bis 60° C. ist am geeignetsten. Unter Entwickelung von schwefliger Säure bildet sich trithionsaures Kali nebst unterschwefligsaurem und etwas schwefelsaurem Kali, letzteres nach Pelouze in Folge der Zersetzung des trithionsauren Salzes durch eine zu hohe Temperatur. Die warm filtrirte Lösung scheidet beim Erkalten unter Ablagerung von Schwefel Krystalle des trithionsauren Kalis, gemengt mit etwas schwefelsaurem Salze,

---

[1]) Literatur: Langlois, Compt. rend. T. X, p. 461; Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXXIX, p. 77; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXVIII, S. 461; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XL, S. 122. — Pelouze, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXXIX, p. 85. — Kessler, Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. LXXIV, S. 250.

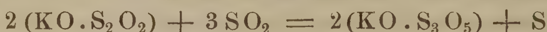
ab, welche durch Auflösen in möglichst wenig lauem Wasser, Filtriren und Erkaltenlassen rein erhalten werden (Langlois). Die Entstehung der Trithionsäure lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



$$3\,(KO.2\,SO_2) + 2\,S = 2\,(KO.S_3O_5) + KO.S_2O_2.$$

Saures schwefligs. Kali — Trithions. Kali — Unterschwefligs. Kali

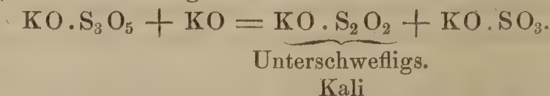
Nach Plessy erhält man das trithionsaure Kali auch bei Einwirkung von schwefliger Säure auf eine Lösung von unterschwefligsaurem Kali. Zu diesem Zwecke bereitet man sich eine möglichst concentrirte Lösung des letzteren Salzes dadurch, dass man in eine Mischung von 8 Thln. Wasser und 1 Thln. Alkohol so lange von dem Salze einträgt, bis sich der Alkohol ausscheidet. Durch diese Lösung leitet man bei einer Temperatur von 25° bis 30° C. einen Strom von schwefliger Säure, unter von Zeit zu Zeit erneuertem Zusatze von unterschwefligsaurem Kali bis sich die Flüssigkeit gelb färbt und nach schwefliger Säure riecht. Nachdem sich eine reichliche Menge von Krystallen abgesetzt hat, ist die Flüssigkeit wieder farblos geworden und riecht nicht mehr nach schwefliger Säure. Sie lässt sich nun wieder mit dem Alkohol mischen, nimmt eine neue Menge von schwefligsaurem Kali auf und liefert beim Durchleiten von Schwefligsäuregas eine weitere Menge von Krystallen. Zur Reinigung derselben löst man sie in Wasser von 60° bis 70° C., filtrirt die Lösung von dem Schwefel ab, versetzt sie mit dem achten Theile ihres Volumens an 84grädigem Alkohol, erwärmt gelinde, und erhält dann beim Erkalten das reine Kalisalz krystallisirt:



$$2\,(KO.S_2O_2) + 3\,SO_2 = 2\,(KO.S_3O_5) + S$$

Nach Langlois lässt sich statt der Lösung des unterschwefligsauren Kalis ebenso gut eine Lösung von Schwefelkalium verwenden. — Aus der Lösung des auf die eine oder andere Weise erhaltenen und gereinigten Kalisalzes scheidet man durch die gerade erforderliche Menge Weinsäure, Ueberchlorsäure oder Kieselfluorwasserstoffsäure das Kali ab, und hat dann in dem Filtrate die wässerige Lösung der Trithionsäure, welche sich jedoch nicht leicht ohne Zersetzung zu erleiden weiter concentriren lässt (Langlois. Kessler).

Die Trithionsäure ist eine wasserhelle, geruchlose, bei möglichster Concentration etwas syrupartige Flüssigkeit von saurem und zugleich etwas herbem und bitterem Geschmack. Versucht man dieselbe im Vacuum über Schwefelsäure zu concentriren, so findet selbst bei 0° eine partielle Zersetzung statt, indem schweflige Säure entweicht und Schwefel ausgeschieden wird, während Schwefelsäure in Lösung bleibt; bei 80° C. erfolgt die Zersetzung rascher. Nur im verdünnten Zustande ist sie haltbar. Salpetersäure verwandelt die Trithionsäure sogleich unter Entwickelung von Stickoxydgas und Fällung von Schwefel in Schwefelsäure; eine gleiche Wirkung üben Chlorsäure und Jodsäure aus. — Kalilauge verwandelt die Säure beim Kochen, nach Kessler, in unterschweflige Säure und Schwefelsäure:



$$KO.S_3O_5 + KO = KO.S_2O_2 + KO.SO_3.$$

Unterschwefligs. Kali

Nach Fordos und Gelis werden hierbei schwefligsaures und unterschwefligsaures Kali gebildet.

Trithionsaure Salze. Formel: $RO . S_3O_5$. Sind im Ganzen noch wenig bekannt, scheinen jedoch alle in Wasser löslich zu sein und zeichnen sich durch ihre ungemein leichte Zersetzbarkeit aus. Sie zerfallen beim Glühen, sowie beim Kochen mit Wasser für sich oder nach Zusatz von wässeriger Säure in schwefelsaures Salz und freie schweflige Säure, während Schwefel sich abscheidet. Salpetersäure wirkt energisch auf die Salze ein, Schwefel scheidet sich ab, unter Entwickelung von Stickoxyd. Wässeriges Chlor verwandelt die Säure in Schwefelsäure.

Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd bringt in der Lösung des Kalisalzes einen weissen Niederschlag hervor, der nach längerem Stehen allmälig schwarz wird. Salpetersaures Quecksilberoxydul erzeugt augenblicklich einen schwarzen Niederschlag, welcher nach längerem Stehen vollkommen weiss wird und beim Kochen seine Farbe nicht verändert. Bei Anwendung einer geringen Menge des Fällungsmittels entsteht ein bleibend schwarzer Niederschlag. Quecksilberchlorid erzeugt in geringer Menge in der Lösung des Kalisalzes einen schwarzen, im Ueberschusse aber einen bleibend weissen Niederschlag. Quecksilbercyanid erzeugt anfangs keinen Niederschlag, nach einiger Zeit aber bildet sich ein gelber Niederschlag, der in der Kälte nach wenigen Tagen, beim Kochen sogleich schwarz wird. Schwefelsaures Kupferoxyd bewirkt beim Kochen die augenblickliche Abscheidung von Schwefelkupfer.

Trithionsaurer Baryt, $BaO . S_3O_5 + 2 HO$, entsteht, nach Kessler, wenn man die wässerige Lösung der Säure mit kohlensaurem Baryt sättigt und die Lösung mit einem grossen Ueberschusse von absolutem Alkohol vermischt. Das Salz schlägt sich hierbei in glänzenden Blättchen nieder; seine Lösung zersetzt sich äusserst leicht unter Abscheidung von schwefelsaurem Baryt.

Trithionsaures Kali: $KO . S_3O_5$. Seine Darstellung ist oben beschrieben. Es krystallisirt in vierseitigen zweiflächig zugeschärften Prismen, schmeckt schwach salzig und bitter und ist in Alkohol unlöslich. Die wässerige Lösung reagirt neutral und zersetzt sich in höherer Temperatur in entweichende schweflige Säure und niederfallenden Schwefel, während die Lösung nachher schwefelsaures Kali enthält. Dieselbe Zersetzung erleidet auch das trockene Salz, wenn es über 125°C. erhitzt wird. Chlorsäure und Jodsäure wirken nicht auf das Salz ein. — Ein Ammoniumoxydsalz entsteht neben schwefelsaurem Salz durch Sättigen von trockenem Ammoniakgas mit trockener schwefliger Säure und Auflösen der entstandenen Verbindung in Wasser. — Ein Natronsalz konnte bis jetzt noch nicht erhalten werden. — Trithionsaures Zinkoxyd entsteht, nach Fordos und Gélis, durch allmälige Zersetzung einer concentrirten Lösung von unterschwefligsaurem Zinkoxyd, wobei gleichzeitig eine Abscheidung von Schwefelzink stattfindet.

VI. Tetrathionsäure[1]).

Syn. Doppeltunterschwefelsäure, Tiefschwefelsäure (Gmelin); *Acide hyposulfurique bisulfuré* (Fordos und Gélis). Zusammensetzung: S_4O_5; das Hydrat ist: $HO . S_4O_5$.

---

[1]) Literatur: Fordos u. Gélis, Compt. rend. T. XV, p. 920; Annal. d. Chem.

Die Tetrathionsäure wurde 1843 von Fordos und Gélis entdeckt; sie bildet sich bei der Behandlung eines unterschwefligsauren Salzes mit Jod. Zur Darstellung derselben vermischt man, nach Fordos und Gélis, eine Lösung von unterschwefligsaurem Baryt in sehr wenig Wasser mit Jod, welches nach und nach in kleinen Portionen eingetragen wird. Hierbei bilden sich Jodbarium und tetrathionsaurer Baryt [$2(BaO.S_2O_2) + I = BaI + BaO.S_4O_5$], welcher letztere bei zunehmender Concentration der Flüssigkeit sich zum Theil in Flocken ausscheidet. Nach vollständiger Sättigung wird der Krystallbrei mit starkem Alkohol digerirt, welcher das Jodbarium sowie das überschüssige Jod auflöst, den tetrathionsauren Baryt aber in Form eines weissen Pulvers zurücklässt. Löst man dasselbe in möglichst wenig Wasser und überlässt der freiwilligen Verdunstung, so krystallisirt das reine Salz aus. Aus der wässerigen Lösung desselben fällt man den Baryt genau durch Schwefelsäure aus und hat dann im Filtrate die reine Tetrathionsäure. — Da die Tetrathionsäure die Eigenschaft besitzt, sich bei Gegenwart stärkerer Basen, namentlich im Entstehungsmomente, in Trithionsäure und Schwefel zu zerlegen, so ist es, nach Kessler, vortheilhafter, das Bleisalz zur Darstellung der reinen Säure zu verwenden. Zu dem Zwecke giesst man eine warme verdünnte Lösung von 2 Thln. unterschwefligsaurem Natron in eine gleichfalls verdünnte warme Lösung von 3 Thln. essigsaurem Bleioxyd, wobei man die Flüssigkeit beständig umrührt. Den mit warmem Wasser gut ausgewaschenen Niederschlag vermischt man hierauf noch feucht mit 1 Thl. Jod. und rührt die anfangs breiartige Masse häufig um. Nach einigen Tagen hat sich das Ganze in Jodblei und eine reine Lösung von tetrathionsaurem Bleioxyd verwandelt. Das Bleioxyd wird mittelst Schwefelsäure ausgefällt und der Ueberschuss des letzteren durch etwas kohlensauren Baryt entfernt. Die nun vollkommen reine Tetrathionsäure kann im Wasserbade bis zu einem ziemlich geringen Volumen eingedampft werden (Kessler). Zur Entfernung des Bleies darf man nicht Schwefelwasserstoff anstatt der Schwefelsäure anwenden, weil das entstehende Schwefelblei aus der Tetrathionsäure schweflige Säure entwickelt, und man daher die Säure mit Pentathionsäure verunreinigt, oder vielleicht letztere allein erhält (Kessler).

Die Tetrathionsäure ist eine farb- und geruchlose sehr saure Flüssigkeit und ungefähr ebenso beständig als die Unterschwefelsäure. In verdünnter Lösung kann sie gekocht werden, ohne Zersetzung zu erleiden; im concentrirten Zustande aber zersetzt sie sich in Schwefelsäure, schweflige Säure und Schwefel. Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure verändern die Tetrathionsäure in der Kälte nicht, erwärmt man aber eine mässig verdünnte Lösung derselben mit Chlorwasserstoffsäure, so findet eine Entwickelung von Schwefelwasserstoff statt. Beim Erwärmen mit Salpetersäure scheidet sich unter plötzlicher Entwickelung von rothen Dämpfen Schwefel ab. Chlor ändert die verdünnte Säure in Schwefelsäure um.

Tetrathionsaure Salze. Formel: $RO.S_4O_5$. Die Verbindungen der Tetrathionsäure mit Basen sind alle leicht löslich in Wasser, aber unlöslich in Alkohol und werden aus der wässerigen Lösung durch Al-

---

u. Pharm. Bd. XLIV, S. 247. — Kessler, Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. LXXIV, S. 253.

kohol gefällt. In den Auflösungen derselben wird die Tetrathionsäure durch andere Säuren nicht zersetzt. Die Lösungen der tetrathionsauren Salze erhält man entweder durch Sättigen der Säure mit der betreffenden Base, oder durch Zersetzung des Bleisalzes mittelst passender Salze anderer Basen. Diese Lösungen lassen sich jedoch meistens nicht unzersetzt eindampfen; gehört die Base zu den stärkeren, so veranlasst sie die Bildung schwefelärmerer Säuren; bei den Salzen derjenigen Basen, welche leicht Sauerstoff abgeben, entsteht schwefelsaures Salz und Schwefelmetall.

Die Tetrathionsäure und deren Salze zeigen folgendes Verhalten gegen Reagentien: Salpetersaures Silberoxyd erzeugt einen gelben Niederschlag, welcher in der Kälte allmälig, beim Kochen sogleich schwarz wird. Salpetersaures Quecksilberoxydul im Ueberschusse bewirkt sogleich eine gelbe Fällung, die sich in der Kälte nicht verändert und beim Kochen nur langsam schwarz wird. Der Niederschlag besteht wahrscheinlich aus einer Verbindung von Quecksilbersulfid mit schwefelsaurem Quecksilberoxydul. Quecksilberchlorid bewirkt, im Ueberschusse zugefügt, einen gelblichen Niederschlag von Quecksilbersulfid mit Quecksilberchlorid nebst etwas freiem Schwefel, der sich beim Kochen nicht verändert. Quecksilbercyanid im Uebermaasse erzeugt einen weissen Niederschlag, der nach längerem Stehen schwarz wird. Bei einem Ueberschuss der Tetrathionsäure entsteht ein gelblicher, beim Kochen schwarz werdender Niederschlag. In den Lösungen der neutral reagirenden Salze bringt Quecksilbercyanid keine Veränderung hervor; erst nach einigen Tagen, beim Kochen aber sogleich, scheidet sich ein schwarzer Niederschlag aus. Schwefelsaures Kupferoxyd bewirkt erst nach längerem Kochen die Entstehung eines weissen Niederschlages. — Kocht man die Tetrathionsäure oder deren Salze mit Aetzkali, so entsteht, nach Kessler, ausser schwefelsaurem und unterschwefligsaurem Kali, auch Schwefelkalium; nach Fordos und Gélis werden nur schwefligsaures und unterschwefligsaures Kali gebildet, und das schwefelsaure Salz und Schwefelkalium treten nur dann auf, wenn das Tetrathionsäuresalz schon vorher eine Veränderung erlitten hat.

Tetrathionsaurer Baryt, $BaO \cdot S_4O_5 + 2HO$. Ausser nach der oben angegebenen Bereitungsweise erhält man, nach Kessler, das Salz in grossen, tafelförmigen Krystallen, wenn man zu der wässerigen Tetrathionsäure von bestimmtem Gehalte die wässerige Lösung einer äquivalenten Menge von essigsaurem Baryt setzt und absoluten Alkohol hinzufügt.

Tetrathionsaures Bleioxyd, $PbO \cdot S_4O_5 + 2HO$, kann durch Verdampfen der wässerigen Lösung nicht krystallisirt erhalten werden, dagegen wird es in gemischten concentrirten Lösungen von essigsaurem Bleioxyd und Tetrathionsäure durch Zusatz von Alkohol in glänzenden Krystallen abgeschieden (Kessler).

Tetrathionsaures Eisenoxydul, $FeO \cdot S_4O_5$, entsteht bei der Einwirkung eines Eisenoxydsalzes auf unterschwefligsaures Eisenoxydul; es zerfällt beim Verdampfen in schwefelsaures Eisenoxydul, schweflige Säure und Schwefel (Fordos und Gélis).

Tetrathionsaues Kadmiumoxyd wird durch doppelte Zersetzung der Lösungen von schwefelsaurem Kadmiumoxyd und tetrathionsaurem

Bleioxyd erhalten, und scheidet sich beim Verdampfen der Lösung im Vacuum als eine leicht zerfliessliche Krystallmasse aus (Kessler).

Tetrathionsaures Kali, $KO . S_4O_5$, wird erhalten, wenn man zu einer concentrirten Auflösung von unterschwefligsaurem Kali, welches völlig frei von schwefligsaurem oder kohlensaurem Kali sein muss so lange Jod setzt, bis die jedesmal entstehende rothbraune Färbung nicht mehr verschwindet. Fügt man das Jod so allmälig hinzu, dass die Flüssigkeit sich nicht freiwillig zu stark erwärmt, so zersetzt sich nur ein sehr geringer Theil des tetrathionsauren Kalis in Schwefel und trithionsaures Salz. Das Salz scheidet sich während der Operation fast vollständig ab; das Jodkalium bleibt in Lösung und wird mit absolutem Alkohol ausgezogen. Hierauf löst man das tetrathionsaure Kali in warmen Wasser, filtrirt von dem ausgeschiedenen Schwefel ab, und versetzt die Lösung so lange mit Alkohol, bis der jedesmal dadurch entstandene Niederschlag sich nur noch langsam wieder auflöst. Beim Erkalten schiesst das Salz in grossen Krystallen an, während das zugleich entstandene trithionsaure Kali in Lösung bleibt und erst beim weiteren Verdampfen oder Fällen mit mehr Alkohol und Aether in kleinen, concentrisch gruppirten Prismen krystallisirt erhalten wird (Kessler). Man erhält das Salz ferner als feinkörnigen Niederschlag, wenn man eine hinreichende Menge von Tetrathionsäure zu einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Kali setzt. Als feines Pulver lässt es sich getrocknet unverändert aufbewahren; grössere Krystalle halten jedoch in ihren Höhlungen immer etwas von der Lösung des Salzes eingeschlossen, die sich nach Verlauf von einigen Wochen in Schwefel und trithionsaures Kali zerlegt. Das trockene Salz verträgt eine Temperatur von 125° C., ohne die geringste Veränderung zu erleiden; erst bei 130° C. entwickelt sich Schwefel und schweflige Säure (Kessler).

Tetrathionsaures Kupferoxyd konnnte in fester Form noch nicht erhalten werden. Versucht man die Lösung im Vacuum zu concentriren, so scheidet sich eine grosse Menge glänzender, brauner Schuppen ab, während in der Lösung Schwefelsäure und schwefelsaures Kupferoxyd zurückbleiben (Kessler).

Tetrathionsaures Natron kann aus einer wässerigen Lösung, die wie die Lösung des Kalisalzes erhalten wird, nur durch bedeutende Mengen von Alkohol niedergeschlagen werden. Das Salz schmilzt bei gelinder Wärme in seinem Krystallwasser unter Ausscheidung von Schwefel und Entwickelung von schwefliger Säure (Kessler).

Tetrathionsaures Nickeloxydul ist sehr zerfliesslich und entsteht durch Wechselzersetzung von schwefelsaurem Nickeloxydul mit tetrathionsaurem Bleioxyd. Es kann im Vacuum unzersetzt zur Krystallisation verdampft werden (Kessler).

Tetrathionsaurer Strontian, $SrO . S_4O_5 + 6 HO$, lässt sich wie das Barytsalz erhalten, wird aber weniger vollständig durch Alkohol ausgeschieden. Das Salz schiesst beim Verdunsten seiner Lösung in dünnen Prismen an, wird aber dabei zum grossen Theile in schwefelsauren Strontian, Schwefel und schweflige Säure zerlegt (Kessler).

VII. Pentathionsäure[1]).

Syn. Dreifachunterschwefelsäure, *Acide hyphosulfurique trisulfuré*. Zusammensetzung: S_5O_5; das Hydrat ist: $HO . S_5O_5$.

[1]) Literatur: Wackenroder, Arch. d. Pharm. Bd. XLVII, S. 272; Bd. XLVIII,

Die Pentathionsäure, im wasserfreien Zustande isomer mit der unterschwefligen Säure $S_2 O_2$, wurde im Jahre 1845 von Wackenroder entdeckt und untersucht; einige Jahre später wurde sie auch Gegenstand einer genaueren Untersuchung von Kessler. Sie entsteht, wenn schweflige Säure und Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Wasser auf einander wirken:



$$5 SO_2 + 5 HS = S_5 O_5 + 5 HO + 5 S.$$

Schon vor Wackenroder ist die Pentathionsäure einmal von Persoz durch Zersetzung von unterschwefligsaurem Bleioxyd mittelst Schwefelwasserstoffgas dargestellt, damals aber von ihm für unterschweflige Säure gehalten worden.

Zur Darstellung der Pentathionsäure leitet man, nach Wackenroder, einen Ueberschuss von Schwefelwasserstoffgas durch eine wässerige Lösung von schwefliger Säure, filtrirt und digerirt die milchige Flüssigkeit mit Kupferdrehspänen, welche an der Luft oberflächlich oxydirt worden sind, bis sie klar geworden ist, filtrirt abermals, fällt das aufgelöste Kupfer durch wenig Schwefelwasserstoff, und verjagt den Ueberschuss des letzteren durch gelindes Erwärmen. Die Lösung kann bis zum specif. Gewichte von 1,37 concentrirt werden (Wackenroder). — Nach Kessler leitet man, nachdem die concentrirte Lösung der schwefligen Säure mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt ist, von neuem schweflige Säure, dann wieder Schwefelwasserstoffgas in dieselbe und fährt damit fort, bis der ausgeschiedene Schwefel eine dicke Schlammschicht am Boden des Gefässes bildet. Die abgegossene concentrirte, stark saure und etwas Schwefelsäure enthaltende Flüssigkeit wird so lange mit frisch gefälltem kohlensauren Baryt versetzt, bis die Schwefelsäure vollständig daraus entfernt ist. Nach dem Filtriren kann die klare Säure im Wasserbade unzersetzt bis zum specif. Gewichte von 1,25 bis 1,3 concentrirt werden. Die weitere Concentration muss jedoch bei gelinder Wärme, zuletzt im Vacuum vorgenommen werden. Bei einer Temperatur von 22° C. kann die Pentathionsäure bis zum specif. Gewicht von 1,6 gebracht werden (Kessler).

Die Pentathionsäure ist eine farb- und geruchlose Flüssigkeit von stark saurem etwas bitterlichem Geschmack. Sie lässt sich bei gewöhnlicher Temperatur unverändert aufbewahren; versucht man aber, dieselbe bei einem specif. Gewichte von 1,3 durch Erhitzen weiter zu concentriren, so entweicht Schwefelwasserstoff und schweflige Säure, und im Rückstande bleibt Schwefelsäure, auf welcher braungelbe Schwefeltropfen schwimmen (Wackenroder). Verdünnte Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure wirken bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf die Säure ein; concentrirte Schwefelsäure verursacht eine Ausscheidung von Schwefel. Ebenso verhält sich concentrirte Salpetersäure. Chlorgas wandelt sie ebenfalls in Schwefelsäure um. Giebt man zur Lösung der Pentathionsäure etwas frisch gefälltes Schwefelblei, so entwickelt sich sogleich der Geruch nach schwefliger Säure und die Flüssigkeit trübt sich (Kessler).

S. 440; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LX, S. 189. — Lenoir, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXII, S. 253. — Fordos u. Gélis, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXII, p. 66; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIV, S. 209. — Kessler, Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. LXXIV, S. 257; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVIII. — Ludwig, Arch. d. Pharm. [2.] Bd. LXXXV, S. 9.

Salpetersaures Silberoxyd erzeugt in wässeriger Pentathionsäure sogleich einen gelben Niederschlag, welcher allmälig braun, schwarz und zuletzt metallglänzend wird. Salpetersaures Quecksilberoxydul bewirkt sogleich einen gelben Niederschlag, der beim Kochen nur langsam schwarz wird. Bei Anwesenheit von etwas Trithionsäure entsteht zuerst ein grauer bis schwarzer Niederschlag. Quecksilberchlorid erzeugt allmälig einen gelblichen Niederschlag von Quecksilbersulfid mit Quecksilberchlorid, nebst etwas freiem Schwefel. Quecksilbercyanid veranlasst die Enstehung eines gelblichen Niederschlages, der nach einigen Tagen, beim Kochen aber sogleich schwarz wird. Schwefelsaures Kupferoxyd im Ueberschusse mit der Säure gekocht, veranlasst erst nach längerem Kochen die Ausscheidung eines braunen Niederschlages.

Fügt man zu der Pentathionsäure schnell einen Ueberschuss von Ammoniak (wobei keine Ausscheidung von Schwefel stattfindet), so entsteht auf Zusatz einer ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd schnell eine braune Färbung, welche immer dunkler wird, bis sich zuletzt Schwefelsilber absetzt. Eine ammoniakalische Lösung von Quecksilbercyanid erzeugt in jener Flüssigkeit allmälig einen schwarzen Niederschlag von Schwefelquecksilber. Auf Zusatz von Schwefelwasserstoff wird Schwefel ausgeschieden. Selbst geringe Mengen von Pentathionsäure lassen sich auf diese Weise neben Trithionsäure und Tetrathionsäure erkennen (Kessler).

Pentathionsaure Salze konnten in fester Form bis jetzt noch nicht dargestellt werden (s. unten), da die Säure durch Basen, namentlich durch die stärkeren, äusserst leicht zunächst in Tetrathionsäure unter Abscheidung von Schwefel umgewandelt wird, aus welcher dann weiter Trithionsäure und zuletzt unterschweflige Säure gebildet wird, deren Salze eine grössere Beständigkeit zeigen. Es scheint namentlich das fünfte Schwefelatom für die Basen ein vorzüglicher Angriffspunkt und loser gebunden zu sein, als die übrigen 4 At., da man beim Neutralisiren der Säure mit Kali, Natron u. s. w. immer zunächst tetrathionsaures Salz erhält. Dasselbe Resultat erhielt Kessler, als er Pentathionsäure von 1,32 specif. Gewicht zu einer alkoholischen Lösung von trockenem essigsaurem Kali setzte. Kocht man die Säure mit Kali oder Natron, so wird nur unterschwefligsaures Salz gebildet. Neutralisirt man die Säure nur zur Hälfte mit Kali, Natron oder Baryt und verdampft die Lösung, so krystallisirt ein Salz, welches auf 9 Aeq. Schwefel 10 Aeq. Sauerstoff in der Säure enthält, welches also wahrscheinlich ein Doppelsalz von Pentathionsäure- und Tetrathionsäuresalz ist. Ludwig nennt dieselben tetra-pentathionsaure Salze. Aehnliche Salze oder auch nur Tetrathionsäure-Salze resultiren, nach Kessler, wenn man eine concentrirte Lösung der Säure (von 1,47 specif. Gewicht) mit essigsauren Salzen, namentlich essigsaurem Baryt, vermischt und Alkohol hinzusetzt. In letzterem Falle erhielt Kessler ein Salz von der Zusammensetzung $BaO . S_9O_{10} + 7 HO$; nach ihm sind diese Salze übrigens Gemenge von tetrathionsauren und pentathionsauren Salzen, welche vielleicht in allen möglichen Verhältnissen zusammen krystallisiren können.

Reiner pentathionsaurer Baryt, $BaO . S_5O_5 + 2 HO$, wird nach Lenoir durch Mischen der frischbereiteten Lösung des Salzes (aus wässeriger Säure und kohlensaurem Baryt) mit starkem Weingeist ausgeschie-

den; es bildet durchsichtige seidenglänzende Nadeln, die sich in der Flüssigkeit in grosse wohlausgebildete Krystalle verwandeln. *Gr.*

Schwefelsäure, Fabrikation der englischen. Die englische Schwefelsäure oder das englische Vitriolöl kommt in so grosser Menge zur Verwendung, dass seine Fabrikation sehr ausgedehnt ist, und eine grosse Bedeutung für die übrige chemische Industrie hat. In den Schwefelsäurefabriken lässt man den S. 490 u. folgd. ausführlich besprochenen Process der Umwandlung der schwefligen Säure in Schwefelsäure in Berührung mit Luft und Stickoxydgas unter Mitwirkung von Wasser in grossen, aus zusammengefügten Bleiplatten erbauten Kammern, den sogenannten Bleikammern, vor sich gehen. Man benutzt Bleiplatten von 1 bis 2 Linien Dicke, die man vollkommen wasser- und dampfdicht mit einander verbindet, gewöhnlich durch Löthen; früher benutzte man ein Loth aus gleichen Theilen Zinn und Blei, und verzinnte zuerst die Verbindungsstellen; es zeigte sich hier der Nachtheil, dass das Loth in Berührung mit dem reinen Blei der Platten besonders leicht von der Säure zerfressen, die Kammer daher undicht wird; man suchte daher die Platten ohne solches Loth zu verdichten, indem man die ganz blank geschabten Endflächen mit einem heissen Eisen aufeinander presst; jetzt löthet man die Bleiplatten immer mit reinem Blei mittelst des Knallgasgebläses, welche Löthung auch desshalb dauerhafter ist, da ein fremdes Metall nicht hinzukommt. Die Bleikammern werden in einem Balkengerüst über gemauerten Pfeilern so aufgestellt, dass man überall leicht hinzukommen kann, um undichte Stellen schnell wahrzunehmen, und leicht dicht machen zu können. Der Boden der Kammer ist nach einem Ende etwas geneigt, um die Säure hier abfliessen zu machen. Es ist noch nicht gelungen ein Material aufzufinden, was das Blei hier ersetzen könnte, um dichte durch die Säure nicht angreifbare Kammern zu construiren. Das grosse Capital, was diese Kammern erfordern, macht es sehr wünschenswerth, eine Methode der Schwefelsäurefabrikation zu finden, bei welcher solche Apparate nicht erforderlich sind.

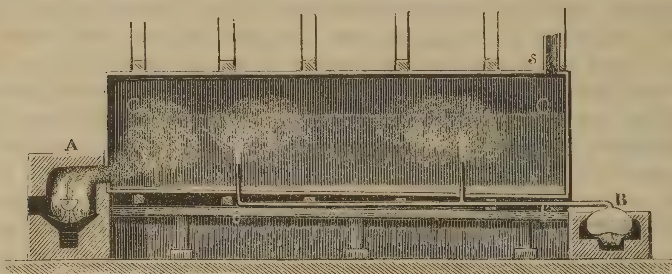
Die erste Bleikammer wurde 1774 von Roebuck in Birmingham erbaut. Seit jener Zeit hat das Fabrikationsverfahren mancherlei Abänderungen und Verbesserungen erfahren, sowohl in Rücksicht auf die Einrichtung und Grösse der Kammern, wie auf die zur Darstellung der schwefligen Säure und der Untersalpetersäure resp. des Stickoxydgases benutzten Materialien, und auch in Beziehung auf die Leitung des ganzen Processes.

Anfangs verbrannte man in den Bleikammern periodisch ein Gemenge von Schwefel und 8 bis 12 Proc. Salpeter, indem man dasselbe, nachdem es angezündet war, in einer grossen Kapsel aus Eisenblech mittelst eines Wagens auf einer Eisenbahn in die Mitte der Kammer schob. Bei dieser Verbrennung bildet sich schwefelsaures Kali, schweflige Säure und Stickoxyd: $KO.NO_5 + (x+1)S + 2xO = KO.SO_3 + NO_2 + xSO_2$. Das schwefelsaure Kali blieb dann in den Schalen zurück, während schweflige Säure, Stickoxyd und Luft sich in der Kammer mit einander mengten, und nach dem Einströmen der nöthigen Menge Wasserdampf aus einem Dampfkessel auf erwähnte Weise in Wechselwirkung traten. Nach erfolgter jedesmaliger Condensation der Schwefelsäure wurde die Luft dieser Kammern durch Oeffnen von Thüren und Klappen vollständig erneuert und dann der Process wieder ein-

geleitet. Da bei dem Verbrennen des Gemisches aus Salpeter und Schwefel, sowie durch die rasche Condensation der Gase in Folge der Bildung der Schwefelsäure eine sehr heftige Reaction erfolgte, so musste man besondere Klappen und Ventile, sogenannte Wasserventile, anbringen, um im ersten Falle ein Zersprengen, im andern Falle ein Zusammengedrücktwerden der Kammern zu verhüten.

Dieser Process der periodischen oder unterbrochenen Bildung der Schwefelsäure in den Kammern machte sehr bald einem ununterbrochenen oder continuirlichen Verfahren Platz, indem man das Gemenge aus Schwefel und Salpeter nicht mehr in der Kammer selbst, sondern in einem eigens dazu erbauten kleinen gewölbten Ofen, dem Brenner *A*, Fig. 53, verbrannte, und von hier aus die Gase, mit

Fig. 53.



atmosphärischer Luft gemengt, durch ein weites Rohr in die Kammer *CC* leitete, während man am entgegengesetzten Ende der Kammer, bei *s*, das Stickgas mit dem Stickoxydgase durch eine Art Schornstein ausströmen liess. *B* ist der Dampfkessel, durch welchen die Kammer mit dem nöthigen Wasserdampfe vermittelst der Röhre *b b'* gespeist wird.

Später verbrannte man den Schwefel allein auf dem Heerde oder in dem Kessel des kleinen Ofens, und liess zu der erzeugten schwefligen Säure in der Kammer salpetrige Dämpfe und Stickoxydgas treten, welche durch Erhitzen von Zucker oder Stärkmehl mit Salpetersäure in Retorten erzeugt wurden. Die hierbei als Nebenproduct auftretende Oxalsäure sollte zum Theil die Kosten der Salpetersäure decken. Allein man kehrte alsbald wieder zu der ersteren Methode zurück, weil die Salpetersäure damals noch sehr hoch im Preise stand, und die Oxalsäure, wegen des geringen Verbrauchs, doch nur wenig Werth hatte. Indessen modificirte man die ältere Methode doch in der Weise, dass man nicht mehr den Schwefel und Salpeter zusammenmengte und abbrannte, — da hierbei immer nur ein Theil der Salpetersäure in Stickoxydgas verwandelt, ein anderer Theil aber seines ganzen Sauerstoffs beraubt und in Stickgas übergeführt wird —, sondern ein Gefäss mit Salpeter oder mit Salpeter und Schwefelsäure auf einem Dreifusse mitten in den Behälter stellte, in welchem der Schwefel verbrannt wurde.

Jetzt erzeugt man meistens die Untersalpetersäure in den Kammern durch Einwirkung der schwefligen Säure auf flüssige Salpetersäure, und lässt dieselbe, um ihr eine möglichst grosse Oberfläche zu geben, entweder über Terrassen von Steingut fliessen oder terrassenförmig über einander gestellte flache Schalen von Porcellan oder Steinzeug durchlaufen, während gleichzeitig die durch Verbrennen von Schwefel er-

zeugte schweflige Säure eintritt. Auch wendet man jetzt statt einer einzigen Kammer ein ganzes System von Kammern an, welche abwechselnd oben und unten durch weite Röhren communiciren, damit die Gase einen möglichst langen Weg zu machen und dadurch Gelegenheit haben, sich recht innig mit einander zu mischen. Zugleich hat man dafür Sorge getragen, dass der aus den Kammern entweichenden ihres Sauerstoffs beraubten Luft die beigemengte Untersalpetersäure entzogen wird um wieder benutzt zu werden, wodurch die Menge der anzuwendenden Salpetersäure bedeutend verringert worden ist. Während man also früher den Schwefel nur periodisch verbrennen konnte, dann aber nach dem jedesmaligen Verbrennen für Lüftung der Kammern u. s. w. sorgen musste, lässt man die Verbrennung des Schwefels jetzt ununterbrochen fortdauern, wobei man fortwährend für Zutritt frischer Luft sorgen muss, damit es nie an hinreichend Sauerstoff fehlt.

Schwefelsäurekammern. Fig. 54 (s. f. S.) zeigt den verticalen Durchschnitt eines Schwefelsäure-Apparats der neuesten und zweckmässigsten Construction, nach Payen.

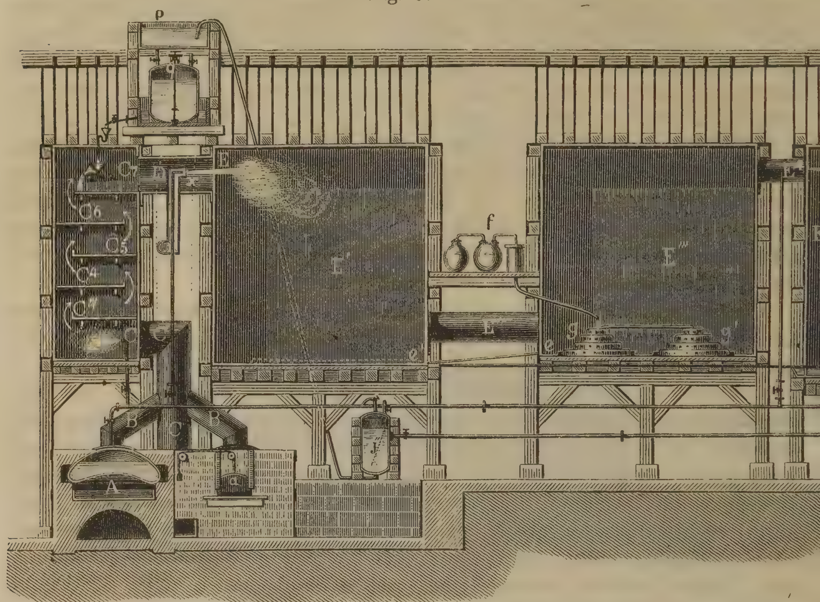
A ist der zum Verbrennen des Schwefels bestimmte Ofen; der Boden besteht aus Gusseisen oder Eisenblech, dessen Ränder zusammengebogen und vernietet sind. Durch die Flamme des brennenden Schwefels wird gleichzeitig ein kleiner, über diesem Raume befindlicher Dampfkessel erhitzt, welcher die nöthigen Wasserdämpfe liefert. Zur Aushülfe bei Reparaturen, grosser Kälte u. s. w. ist jedoch noch ein zweiter ähnlicher Dampfkessel vorhanden, welcher eine besondere Feuerung hat. Einen zweiten Schwefelofen, neben dem ersten, zeigt die Figur im Aufriss; durch die hier angegebene Schieberthür *a*, wird der Luftzutritt regulirt, und nach jeder Stunde der Rückstand herausgezogen und eine neue Ladung von Schwefel eingeführt.

Aus jedem der beiden Oefen führt ein weites Rohr *B* von Eisenblech die Gase in ein gemeinschaftliches Kamin *C*, dessen Querschnitt gleich ist der Summe der Querschnitte der beiden Röhren *BB*; von da gelangen dieselben vermittelst C^1 in die kleine Kammer $C^2 \ldots\ldots C^7$, und aus dieser durch das Rohr *ED* in die erste Bleikammer E'. Hierbei wird der Luftzug theils dadurch hervorgebracht, dass man dem Rohre C^1 eine Höhe von 20 bis 30 Fuss giebt, theils dadurch, dass man einen Strom von Wasserdampf in der Richtung des Gasstroms in die Kammer eintreten lässt, gleichzeitig wird aber auch hierdurch die Reaction zwischen den Gasen und der auf dem Boden dieser Kammer befindlichen salpetersäurehaltigen Flüssigkeit befördert. Aus der ersten Kammer ziehen die Gase dann durch das Rohr E'' in die zweite, der ersten ähnliche Kammer E'''. Hier fliesst fortwährend oder innerhalb gewisser Zeiträume Salpetersäure aus dem Gefässe *f* über die Terrassen von Steingut gg', und bietet auf diese Weise der gasförmigen schwefligen Säure eine recht grosse Berührungsfläche dar. In dieser Kammer bildet sich dann auch durch vielfältige Berührung der verschiedenen gasförmigen Producte Schwefelsäure und Untersalpetersäure und Stickoxydgas, so dass hier eigentlich die fernere Schwefelsäurebildung veranlasst wird.

In manchen Fabriken wendet man statt der flüssigen Salpetersäure Gemenge von salpetersaurem Natron und Schwefelsäure an, aus welchen sich in der Wärme Dämpfe von Salpetersäure entwickeln. Dieses Gemenge wird in einem Gefässe von Gusseisen, oder in Gefässen von

Eisenblech, welche eine Art Schubfächer bilden, über dem brennenden Schwefel so angebracht, dass man dieselben leicht in den Ofen hinein-

Fig. 54.



bringen und wieder herausziehen kann. Die Hitze des brennenden Schwefels wie die des Ofens selbst ist hinreichend zur Zersetzung des salpetersauren Salzes. Sobald dasselbe vollständig zersetzt ist, wird das Gefäss herausgezogen, durch Umkehren entleert, wieder gefüllt und in den Ofen gebracht. Diese Manipulation ist sehr einfach und billiger als die Anwendung der flüssigen Salpetersäure.

Die in E''' gebildete Schwefelsäure, welche noch Salpetersäure und Untersalpetersäure enthält, fliesst durch das Bleirohr $e e'$ in die Kammer E' zurück, wo jene beiden Stickstoffverbindungen durch die im Ueberschusse vorhandene schweflige Säure mit Hülfe von Wasserdampf zu Stickoxydgas desoxydirt werden, wie dies bereits mehrfach erklärt wurde. Letzteres oxydirt sich sofort durch den atmosphärischen Sauerstoff zu Untersalpetersäure, tritt mit den übrigen Gasen gemengt wieder in die Kammer E''', wo sich ein Theil desselben in Form von Schwefelsäure condensirt. Was jedoch hier noch gasförmig oder dampfförmig bleibt, gelangt weiter durch E^4 in die »grosse Kammer« F — in der Figur nur abgebrochen gezeichnet —, in welche auch von unten durch drei Röhren $h h$ Wasserdampf einströmt, wodurch einestheils der Luftzug befördert, andererntheils aber auch eine recht innige Mengung der Gase erzielt wird, so dass die Zersetzung derselben, besonders unter der Mitwirkung der Wärme und Feuchtigkeit, möglichst rasch von Statten geht. Hier in dieser »grossen Kammer« erfolgt vorzugsweise die Bildung der Schwefelsäure auf Kosten des Sauerstoffs der Luft durch Vermittelung des Stickoxydgases.

Die noch nicht verdichteten Gase gelangen durch das Rohr $G G'$ oben in die kleinere Kammer H, worin sich der Process in derselben

Weise fortsetzt, und was hier noch gasförmig geblieben ist, tritt endlich durch das Rohr $H' H'''$ in das geschlossene Reservoir $M M$, in welchem

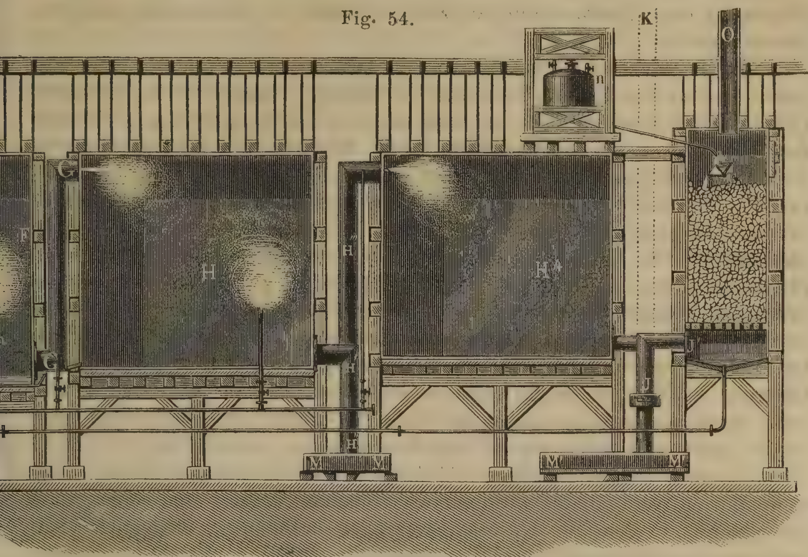


Fig. 54.

die Gase durch verschiedene Abtheilungen circuliren und am Ende desselben durch H''' in den oberen Theil der Kammer H^4 eintreten, aus welcher die noch unverdichteten Gase nochmals in ein dem ersten gleiches Reservoir $M' M'$ gelangen, von wo aus man dieselben dann, bis vor nicht langer Zeit, in das Kamin $J K$ treten und von da in die Atmosphäre entweichen liess. Das Abzugsrohr $J K$ ist in der Figur durch punktirte Linien angedeutet.

Die kleine kastenförmige Erweiterung des Bleirohrs J dient zur Regulirung des Zuges; dieselbe ist nämlich durch eine horizontale Zwischenwand, in welcher sich 50 bis 100 Löcher befinden, in zwei Theile getheilt, so zwar, dass jedes Loch etwa 3 Centimeter Durchmesser hat, und sämmtliche Löcher zusammen mindestens denselben Querschnitt haben, wie das Bleirohr an der nicht erweiterten Stelle. Auf diese Weise tritt keine Hemmung des Zuges ein, wenn alle Löcher geöffnet sind, sondern derselbe findet ebenso ungehindert statt, als wenn das Rohr gleichmässig ohne Erweiterung und ohne Zwischenwand sich fortsetzte. Durch Bedecken eines grösseren oder kleineren Theils dieser Löcher mittelst aufgedeckter Bleistücke kann der Zug entsprechend verlangsamt werden. Diese kastenförmige Erweiterung ist nach Aussen durch eine hölzerne mit Blei ausgeschlagene Thüre zugänglich und verschliessbar.

In neuester Zeit lässt man die Gase nicht mehr so unmittelbar aus den Kaminen entweichen, sondern entzieht denselben vorher, nach der Verbesserung von Gay-Lussac, das Stickoxyd und die Untersalpetersäure, deren nicht unbeträchtliche Mengen nach dem früheren Verfahren ganz verloren gingen. Dieses wird dadurch erreicht, dass

man die Gase zuletzt noch mit Schwefelsäure von 62° oder 64° B. in Berührung bringt, welche, während sie die Untersalpetersäure absorbirt, Stickstoff und Sauerstoff entweichen lässt, worauf jene wieder von Neuem in die Kammer mit schwefliger Säure in Berührung gebracht werden kann.

Zu diesem Zwecke lässt man die Gase aus dem Condensator *M' M'* statt sonst in das Kamin *J K*, durch *J* nach *J'*, einem weiten Behälter (*Tambour*), treten, welcher mit Stücken von Kohks gefüllt ist, die aus dem Gefässe *n* mit Schwefelsäure von 62° bis 64° Baumé benetzt werden. Damit das Benetzen möglichst gleichförmig erfolge, befindet sich im oberen Theile des Behälters bei *i* ein in zwei Abtheilungen getheilter Schaukeltrog, in den die Schwefelsäure aus dem Gefässe *n*, und zwar abwechselnd in die eine und in die andere der beiden Abtheilungen fliesst, und zwar so, dass jedesmal der höher liegende Theil sich gerade unter dem Strome befindet. Ist die eine Abtheilung gefüllt, so kippt der Trog in Folge des veränderten Schwerpunktes um, stösst auf ein festes Querstück und giesst so die Säure aus, während in die zweite Abtheilung des Troges frische Säure fliesst, diese dadurch gefüllt wird, und dann nach der entgegengesetzten Seite überkippt. So wiederholt sich dieses Spiel in regelmässigen Zwischenräumen.

Indem die Schwefelsäure auf diese Weise die porösen Kohks recht innig durchdringt, bietet sie den durchziehenden Gasen eine sehr grosse Oberfläche, so dass die Untersalpetersäure vollständig absorbirt wird, und fast nur Stickgas (der Luft) durch das Rohr *O* ins Freie abzieht. Man versteht leicht, dass es von grosser Wichtigkeit ist, einen Ueberschuss von atmosphärischer Luft anzuwenden, damit es nicht an Sauerstoff zur Bildung von Schwefelsäure fehlt; aber weiter ist überall in den Kammern überschüssiger Sauerstoff auch nothwendig, damit das Stickoxydgas in der letzten Kammer noch so viel Sauerstoff vorfindet, als zur Oxydation in Untersalpetersäure erforderlich ist. Wäre nämlich die daselbst befindliche Luft vollständig ihres Sauerstoffs beraubt so würde ein Gemenge von Stickgas (aus der Luft) und Stickoxydgas in den Kohksbehälter gelangen und, da letzteres von der Schwefelsäure nicht absorbirt wird, unverändert hindurchgehen. Man könnte auch mit den in *J'* eintretenden Gasen gleichzeitig etwas atmosphärische Luft eintreten lassen, um noch hier die Bildung von Untersalpetersäure zu bewerkstelligen, oder man müsste, was in allen Fällen zu empfehlen ist, der über die Kohks fliessenden Schwefelsäure etwas Salpetersäure zusetzen, weil eine salpetersäurehaltige Schwefelsäure das Stickoxydgas absorbirt.

Die so mit Untersalpetersäure geschwängerte Schwefelsäure fliesst unten aus *J'* ab, sammelt sich in dem Behälter *J''* und wird aus diesem zur weiteren Nutzbarmachung durch Dampfdruck, indem man nämlich aus dem Dampfkessel eine hinreichende Menge Dampf in das Reservoir treten lässt, in den Behälter *p* hinaufgetrieben. Letzterer steht in Verbindung mit dem Gefässe *q*, aus welchem man die Säure mittelst eines Hahns in den oberhalb C^7 befindlichen Schaukeltrog fliessen lässt, um dieselbe über die horizontalen bleiernen Scheidewände C^6 C^5 u. s. w. zu verbreiten. Indem dieselbe so mit möglichst grosser Oberfläche herabfliesst, begegnet sie den durch *C* eintretenden Dämpfen der schwefligen Säure, sowie dem durch *C''* einströmenden Wasserdampf, welche beide Factoren, unterstützt durch die hohe Temperatur, die vollständige Zersetzung der Untersalpetersäure bewirken, so dass unter Freiwerden von

Stickoxydgas reine Schwefelsäure sich bildet, welche durch ein Bleirohr in die Kammer *E'* fliesst. Aus dieser gelangt sie schliesslich zugleich mit der hier gebildeten Säure in die grosse Kammer *F*, in welcher sich auch die Säure aus allen übrigen Kammern ansammelt und aus welcher allein man die Säure von Zeit zu Zeit abzieht, sobald sie ein specif. Gewicht von 1,5 erreicht hat (50⁰ bis 52⁰ Baumé), was einem Gehalte von 66 bis 70 Proc. Schwefelsäurehydrat entspricht. Man weiss nämlich aus Erfahrung, dass eine Säure von dieser Concentration am wenigsten geneigt ist, schweflige Säure oder Stickoxydgas zu absorbiren, während eine stärkere Säure leicht Stickoxydgas, eine schwächere aber schweflige Säure aufnimmt.

Zur Verdichtung und Zugutemachung der Untersalpetersäure findet man die Kohkscylinder auch bisweilen durch Ballons von Steinzeug ersetzt, welche durch Tubulaturen und Knieröhren so mit einander in Verbindung stehen, dass sie eine Art liegenden Zellencanal bilden. Sie sind etwa bis zu $^1/_3$ mit Schwefelsäure von 60^0B. gefüllt. Ebenso wendet man häufig anstatt der horizontalen Scheidewände von Blei C^6 C^7 u. s. w. Terrassen von Steinzeug an, ähnlich denen in *E'''*, um die untersalpetersäurehaltige Schwefelsäure mit grosser Oberfläche über dieselben herabfliessen zu lassen.

Durch eine zweckmässige Einrichtung hat man es in der Schwefelsäurefabrik von Dr. Kunheim [1]) in Berlin dahin gebracht, dass sich der Verlust an Salpetersäure so weit reducirt, dass nur 6 Proc. des angewandten Schwefels an Salpetersäure gebraucht werden. Es werden jede Stunde 120 Pfund Schwefel im Ofen auf einer eisernen Platte verbrannt; auf dem Ofen liegt eine gusseiserne Blase, welche zum Vorwärmen und zugleich zum Speisen des Dampfkessels dient. Durch diesen Vorwärmer geht das eiserne Rohr, welches in die erste kleine Kammer (*Tambour*) führt. Der Zug wird, wie gewöhnlich, durch einen Dampfstrahl verstärkt. Aus dem ersten Tambour geht die schweflige Säure in den zweiten, wo die Salpetersäure auf eine Terrasse von Steinzeug fällt. Von hier gehen die Gase und Dämpfe in die grosse Bleikammer, welche eine Länge von 100', eine Höhe von 20' und eine Breite von 30' hat, und in welche von verschiedenen Seiten Dampfstrahlen eintreten. Die der grossen Kammer zunächst liegende Kammer ist mit Kohks angefüllt, damit die noch unzersetzten Gasarten sich möglichst vollständig mischen können. Hierauf treten die Gase in die fünfte Kammer und werden von hier aus mittelst eines Bleirohres durch ein System von Steinzeugapparaten geleitet, in welchen concentrirte Schwefelsäure das entweichende Stickoxydgas aufnimmt, worauf die damit gesättigte Säure in den zweiten Tambour zurückfliesst. Diese Steinzeugapparate bestehen aus grossen Schüsseln, mit Glocken überstülpt, oben durch Röhren, welche die Gase, und unten durch Ausflusstüllen verbunden, welche die Säure leiten. Die zur Speisung dieses Apparates bestimmte concentrirte Schwefelsäure wird durch Dampfdruck in ein hochstehendes Gefäss geleitet. Das Concentriren geschieht wie gewöhnlich in Bleipfannen und zuletzt im Platinapparat.

Die zur Fabrikation der englischen Schwefelsäure erforderliche schweflige Säure kann, anstatt unmittelbar durch Verbrennen von

---

[1]) Verhandl. des Vereins zur Beförd. des Gewerbfl. in Preussen, 1856, S. 174; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXXXII, S. 339.

Schwefel, auch durch Verbrennen oder Rösten von kiesigen Erzen, wie Schwefelkies, Kupferkies und dergleichen, (bei der Verhüttung der letzteren als Nebenproduct) gewonnen werden. Dieses Verfahren wurde zuerst im Jahre 1837 in Oesterreich von Wehrle und Braun eingeführt und verbreitete sich innerhalb weniger Jahre auch in Deutschland und England, hier namentlich auch wegen damaliger Zolldifferenzen mit Neapel. Natürlich kann man dieses Verfahren nur dort anwenden, wo solche Kiese hinreichend wohlfeil zu haben sind, also namentlich in der Nähe der Fundorte, wie z. B. auf der Okerhütte bei Goslar am Harz, denn da die gewöhnlich benutzten Schwefelkiese nur etwa 30 Proc. Schwefel enthalten, so stellt sich der Transport verhältnissmässig theurer als der des Schwefels; dazu kommt, dass die Schwefelkiese häufig Arsen enthalten, und die daraus dargestellte Schwefelsäure so arsenhaltig wird, dass sie ohne besondere Reinigung für viele Zwecke nicht anwendbar ist.

In England geschieht die Verbrennung des Schwefelkieses meistens in Schachtöfen von etwa 12 Fuss Höhe; Fig. 55 *d* und *e* sind Thüren, durch die obere wird das zerkleinerte Erz aufgeschüttet und durch die untere zieht man die todtgebrannten Kiese, zumeist aus unreinem Eisenoxyd bestehend, heraus. Die gleichfalls durch Thüren verschliessbaren Oeffnungen *cc*...... dienen dazu, um mittelst eiserner Stangen dem Niedergehen des Kieses in dem Schachte zu Hülfe zu kommen. Von dem oberen gewölbten Theile gehen zwei Röhren ab, die eine nach einem Schornstein oder ins Freie, die andere nach der Bleikammer, um die gebildete schweflige Säure dahin zu führen. Die erstere ist für das Anheizen des Ofens erforderlich. Zuerst lässt man in dem Ofen mehrere Gichten von Steinkohlen oder Holz so lange niedergehen, bis die Wände rothglühend geworden sind, entfernt alsdann das Brennmaterial und füllt durch *d* die Schwefelkiese ein, welche sich entzünden und zu Eisenoxyd verbrennen. In dem Maasse als die Beschickung niedersinkt und man den Rückstand aus *c* herauszieht, wird durch *d* wieder Schwefelkies nachgefüllt. Zu beiden Seiten des Ofens befinden sich dicht unter dem Gewölbe zwei Oeffnungen zum Einschieben von Kasten mit Salpeter (Chilisalpeter) oder Salpeter und Schwefelsäure, um das Stickoxydgas oder die Salpetersäure zu liefern, wenn man nicht etwa direct Salpetersäure in den Kammern anwendet.

Fig. 55.



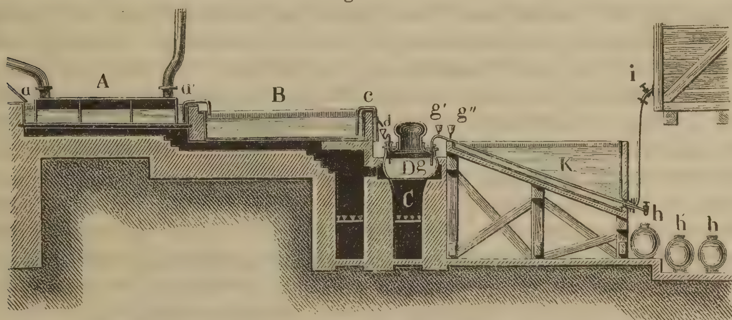
Zuweilen wird das Verbrennen der Kiesen in Oefen mit Treppenrösten vorgenommen. Auf der Okerhütte bei Goslar geschieht das Verbrennen auf erhitzten Steinplatten, deren mehrere über einander in einem viereckigen Ofen eingemauert sind. Die abziehenden Gase streichen über Kästen, welche mit Chilisalpeter gefüllt sind, und gelangen zuförderst in eine kleine Kammer, in welcher sich die mechanisch übergerissenen und die in Folge der Abkühlung leichter condensirbaren flüchtigen Körper (Selen, Quecksilber, ein Theil der arsenigen Säure u. s. w.) ablagern. Eine solche Vorkammer ist bei der Anwendung von Kiesen zur Schwefelsäurefabrikation fast unbedingt nöthig. — Jedenfalls muss die so dargestellte Schwefelsäure durch Behandlung

mit Schwefelwasserstoffgas oder Schwefelbarium von dem Arsengehalte befreit werden (s. S. 502).

Concentriren der wässerigen Schwefelsäure. Wie bereits früher erwähnt wurde, darf die Schwefelsäure in den Bleikammern einen gewissen Concentrationspunkt nicht überschreiten, um nicht durch Absorption von Untersalpetersäure die Bildung der Bleikammerkrystalle zu veranlassen. Man muss desshalb den Wasserdampf in solcher Menge einströmen lassen, dass eine Säure von 1,50 specif. Gewicht (50°B.; 60 Proc. Schwefelsäurehydrat) entsteht, da bei dieser Concentration erfahrungsmässig das in jeder Beziehung vortheilhafteste Resultat erzielt wird. Zu diesem Ende nimmt man auf 100 Thle. Schwefel 200 bis 220 Thle. Wasser. Hierdurch wird gerade der Punkt erreicht, wobei einestheils die Bildung der Bleikammerkrystalle nicht mehr stattfindet, und anderentheils noch keine Absorption von Schwefligsäuregas durch die Schwefelsäure zu fürchten ist, was bei einer verdünnteren Säure der Fall sein würde, abgesehen davon, dass bei einer Vermehrung des Wasserdampfes über diesen Punkt hinaus die Kammern sehr stark erwärmt werden, und dass die so entstehende verdünntere Säure einen grössern Aufwand an Brennmaterial erfordern würde, um auf die übliche Concentration der Säure des Handels von 1,83 specif. Gewicht gebracht zu werden.

Das Concentriren der Kammersäure geschieht zuerst in flachen Bleipfannen und wird in einer Destillirblase von Platin zu Ende gebracht. Fig. 56 zeigt den jetzt allgemein gebräuchlichen Concentrirungsapparat nebst der Vorrichtung, die Kammersäure von den letzten Antheilen an Untersalpetersäure und Salpetersäure zu befreien. Er besteht aus den zwei Bleipfannen *A* und *B*, welche durch Platten aus Gusseisen

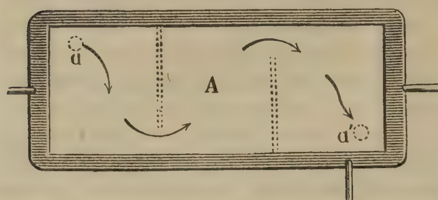
Fig. 56.



unterstützt sind, und durch die von der Blase *D* abziehende Flamme mit erhitzt werden. Zuerst gelangt die Säure aus der grossen Kammer *F* bei *a* in die Pfanne *A*, welche mit einem Deckel versehen ist, dessen Seitenwände in die Flüssigkeit tauchen und an welchen sich verticale, der schmäleren Seite parallele Scheidewände befinden, welche abwechselnd von der einen und der anderen Längenseite etwas entfernt bleiben, wie es die Ansicht von oben, Fig. 57 (s. f. S.), veranschaulicht. Zwischen den Deckel und die Oberfläche der Säure lässt man nun durch das Rohr *a* aus dem Schwefelofen Schwefligsäuregas eintreten, welches, indem dasselbe auf dem durch die Scheidewände gebildeten verlängerten Wege über die Schwefelsäure hinstreicht, dieselbe vollständig von den letzten Antheilen der Untersalpetersäure und Salpetersäure reinigt.

Das Rohr *a'* Fig. 57 gestattet dem freiwerdenden Stickoxydgase sowie der überschüssigen schwefligen Säure einen Abzug in ein weites Querrohr. Um den zur Circulation der schwefligen Säure in der Pfanne *A* nöthigen Zug hervorzubringen, ist in der Axe des Rohres *a* ein dünnes Dampfrohr angebracht, aus welchem der Dampf unter erhöhtem Druck ausströmt. Die auf diese Weise gereinigte, erwärmte und etwas concentrirte Säure fliesst nun aus der Pfanne *A* durch ein heberförmiges Rohr in mehrere (in der Zeichnung nicht angedeutete) terassenförmig über einander aufgestellte Pfannen, zuletzt in die Pfanne *B*, welche eine unmittelbare Feuerung hat, und daher stärker erhitzt wird als die anderen Pfannen. Hier concentrirt man die Säure bis sie im höchsten Falle ein specif. Gewicht von 1,75 zeigt oder bis zu 62⁰ Baumé (82 Proc. Säurehydrat, Siedpunkt 210⁰ C.) steigt. Bei weiterer Concentration steigt der Siedepunkt sehr rasch, es verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen eine nicht unbedeutende Menge Schwefelsäure und die zu concentrirte Säure greift ausserdem die Bleipfanne sehr an, so dass eine sehr bleihaltige Säure resultiren würde.

Fig. 57.



Man lässt nun die auf 60⁰ B. concentrirte Schwefelsäure mittelst einer einfachen Hebervorrichtung aus der Bleipfanne in die Platinblase *D* fliessen, welche zu drei Viertel damit angefüllt wird, was an dem Schwimmer beobachtet werden kann, verdampft dann etwa ein Fünftel des Volumens, füllt darauf neue Säure nach, und unterhält nun das Sieden bis zur vollständigen Concentration der Schwefelsäure. Anfangs verflüchtigt sich fast nur Wasserdampf, sobald aber der Siedepunkt über 200⁰ C. gestiegen ist, gehen mit dem Wasserdampfe auch Schwefelsäuredämpfe über, deren Menge sich mit der steigenden Temperatur in Folge der dadurch steigenden Tension vermehrt. Die aus der Blase entweichenden Dämpfe gelangen durch das Helmrohr, auf der der abgebildeten Seite des Apparates entgegengesetzten Seite, in ein von kaltem Wasser umgebenes Schlangenrohr und werden darin zu einer verdünnten reinen Schwefelsäure condensirt, welche man in einem Bleigefässe auffängt, um nachher wieder in die Kammer gebracht zu werden. Wenn so weit erhitzt würde, bis der Siedpunkt in der Destillationsblase auf 326⁰ C. gestiegen wäre, so verdampfte nun das Monohydrat der Schwefelsäure, $HO . SO_3$, von 67⁰ B. oder 1,842 specif. Gewicht, und würde sich in dem Schlangenrohr verdichten.

In den Fabriken wird die Concentration nie so weit fortgesetzt, nur selten so weit, um eine Säure von 97 bis 98 Proc. zu erhalten, z. B. zum Auflösen von Indigo, welche aber einen ungleich höheren Preis hat, einmal weil man etwas weniger Säure erhält bei einem bedeutend grösseren Aufwand an Brennmaterial, dann aber auch weil die höhere Temperatur der Blase leicht nachtheilig ist, indem die stärkere Abkühlung beim Füllen mit frischer Säure ein starkes Zusammenziehen des Metalls bewirkt, wodurch nach einer Reihe von Operationen nothwendig Risse entstehen. Daher wird das Concentriren gewöhnlich beendigt, wenn das Destillat 45⁰ B. zeigt; alsdann hat die in der Blase

befindliche Säure die übliche Concentration der als „englische Schwefelsäure“ oder „englisches Vitriolöl“ in den Handel kommenden Säure. An richtig graduirten Aräometern zeigt sie etwa 64° B., an den gewöhnlichen aber 66° B., weil bei diesen der Punkt gerade mit Hülfe einer solchen käuflichen, nicht besonders concentrirten Säure bestimmt ist. Diese Säure zeigt dann ein specif. Gewicht von 1,82, ihr Siedpunkt liegt bei etwa 260° C.

Nach beendigter Concentration wird die Destillirblase mittelst des Platinhebers *g g' g'' h* entleert, dessen Röhren in einem mit Blei ausgeschlagenen hölzernen Wasserbehälter liegen, worin das Wasser, in dem Maasse als es sich erwärmt, mittelst eines Hahnes *i* aus einem Reservoir erneuert werden kann. Um nun die Entleerung der Säure mittelst des Hebers einzuleiten, öffnet man zuerst, während der Hahn *h* geschlossen bleibt, die beiden Trichter *g' g''* und füllt durch einen derselben den längeren Schenkel des Hebers vollständig mit concentrirter Säure, wobei gleichzeitig die Luft aus demselben entweicht; verschliesst man hierauf beide Trichter und öffnet den Hahn *h*, so fliesst die in dem Heber befindliche Säure aus und veranlasst zu gleicher Zeit durch Ansaugung die Säure aus der Blase in den Heber zu steigen und auszufliessen. Man fängt die Schwefelsäure in grossen Krügen auf, aus welchen sie in die bekannten grossen Glasballons gegossen wird, welche in Stroh und Körbe gepackt zur Versendung bestimmt sind, oder man füllt letztere durch Unterstellen unter *h* unmittelbar. In diesem Falle bringt man in den Hals des Ballons einen Schwimmer von Glas oder Platin in der Weise, dass sich derselbe hebt, sobald die Säure noch 4 bis 5 Centimeter unterhalb des Halses steht, und dadurch den Arbeiter aufmerksam macht, den Hahn zu schliessen und den Ballon zu wechseln.

Bevor man die Anwendung der Platinapparate zum schliesslichen Concentriren der Säure der Bleipfannen kannte, wurde diese Operation allgemein nur in Glasretorten vorgenommen, welche in einem Galeerenofen zu je 10, 12 oder mehr in zwei Reihen in Sandcapellen erhitzt wurden. Dadurch dass man später die Retorten mit einem Gemenge von kalkfreiem Thon und Pferdemist beschlug, wodurch es möglich ward, dieselben unmittelbar dem Feuer auszusetzen, wurde eine beträchtliche Ersparniss an Brennmaterial bewirkt. In neuerer Zeit kommen jedoch Glasretorten nur ausnahmsweise noch in kleineren Fabriken, und nur da in Anwendung, wo Glas und Brennmaterial billig sind, also besonders in der Nähe von Glashütten, wo der Preis einer grossen Retorte nicht zu hoch kommt, so dass die Kosten der Concentration sich nicht höher belaufen, als bei Anwendung von Platinretorten. Hierbei ist noch in Anschlag zu bringen, dass eine Glasretorte im Durchschnitt fünf Mal gebraucht wird, dass ferner beim Zerbrechen der Retorten oft ein beträchtlicher Verlust an Säure stattfindet, dass die Arbeiter leicht beschädigt werden und dass im Allgemeinen auch wohl mehr Brennmaterial dabei verbraucht wird. Eine Platinretorte dagegen kann, wenn man sie vor unreiner Schwefelsäure und besonders vor nachtheiligen mechanischen Einwirkungen bewahrt, eine lange Reihe von Jahren benutzt und schliesslich als altes Platin wieder gut verwerthet werden.

Bei der ältesten Einrichtung von Schwefelsäurefabriken erhielt man von 100 Thln. Schwefel 150 bis höchstens 200 Thle. concentrirte Säure; durch spätere Verbesserungen steigerte sich der Ertrag auf

258, während man jetzt angeblich 300 bis 310 Thle. Schwefelsäure gewinnt. Die Säure des Handels enthält ungefähr 93 Proc. des Hydrats $HO.SO_3$, daher entsprechen also 300 bis 310 Thle. käuflicher Säure etwa 280 bis 288 Theilen dieses Hydrats; der Theorie nach müssten jedoch von 100 Thln. Schwefel 306 Thle. Monohydrat erhalten werden, woraus sich ein Verlust von mindestens 20 Proc. Hydrat oder 7 Proc. Schwefel berechnet. Zur Umwandlung der aus 100 Thln. Schwefel resultirenden 200 Thle. schwefliger Säure in Schwefelsäure sind 50 Thle. Sauerstoff erforderlich; man bewirkt die Oxydation, wenn keine Vorrichtung vorhanden ist, um der aus der Kammer abziehenden Luft die Untersalpetersäure zu entziehen, durch etwa 10 Thle. concentrirte Salpetersäure, worin ungefähr $5^1/_2$ Thle. wasserfreie Salpetersäure enthalten sind. Wenn die Reduction zu Stickoxydgas stattfindet, so werden $2^1/_2$ Thle. Sauerstoff zur Oxydation der schwefligen Säure in Schwefelsäure verwendet, und es bleiben 3 Thle. Stickoxydgas zurück, welche das vermittelnde Agens bilden, um die noch fehlenden $47^1/_2$ Thle. Sauerstoff der schwefligen Säure aus der Luft zuzuführen. Dadurch dass man den aus den Bleikammern entweichenden gasförmigen Producten durch die mit Schwefelsäure getränkten Kohks die Untersalpetersäure entzieht und wieder zu Gute macht, ist der Verbrauch an Salpetersäure über die Hälfte vermindert worden, indem man auf diese Weise nur noch 4 Proc. vom Gewichte des Schwefels an Salpetersäure nöthig hat. — Eine der grössten Schwefelsäurefabriken ist die von Tennant zu St. Rollox bei Glasgow; sie producirt jährlich in 20 Kammern 160000 Ctr. Schwefelsäure.

Nach einem neuern Verfahren von Tennant[1]) wird in dessen Fabrik zur Oxydation der schwefligen Säure gar keine Salpetersäure mehr, sondern nur salpetrige Säure verwendet, welche in concentrirter Schwefelsäure von 1,75 specif. Gewicht absorbirt enthalten ist. Die Anwendbarkeit einer solchen Flüssigkeit beruht auf der Eigenschaft derselben, bei Verdünnung mit Wasser die salpetrige Säure in Gasform wieder abzuscheiden. Zur Darstellung der salpetrigen Säure zersetzt man, nach Tennant, ein Gemenge von Kochsalz und Chilisalpeter durch concentrirte Schwefelsäure. Die beiden sich hierbei entwickelnden Gase, die salpetrige Säure und das Chlor, leitet man durch concentrirte Schwefelsäure, welche sämmtliche salpetrige Säure absorbirt, während das reine Chlorgas entweicht und direct nach den Chlorkalkkammern geführt wird. Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung:
$NaO.NO_5 + 2\,NaCl + 3\,HO.SO_3 = NO_3 + 2\,Cl + 3\,NaO.SO_3 + 3\,HO$.
Die Zersetzung wird in grossen gusseisernen Cylindern vorgenommen, welche horizontal in Oefen so eingemauert sind, dass die beiden Stirnflächen derselben frei liegen, und bei einer Länge von 6 bis 7′ einen Durchmesser von 7′ bis 8′ besitzen. Ein auf der vorderen Seite befindliches Mannloch dient zum Einfüllen des Gemisches von Chilisalpeter und Kochsalz. Nachdem dasselbe luftdicht verschlossen ist, wird durch ein Rohr von oben die nöthige Schwefelsäure zugelassen. Ein starkes Feuer, welches die Seitenwände des Cylinders umspielt, bewirkt die vollständige Zersetzung der Masse. Die entweichenden Gase werden durch ein auf der hintern Seite befindliches thönernes Rohr nach einem Systeme von mit concentrirter Schwefelsäure gefüllten Bleigefässen geführt, wo die salpetrige

---

1) Schweizerische Polytech. Zeitschrift, Bd. IV, 1859, S. 34.

Säure absorbirt wird, während das Chlorgas in die nahe dabei befindliche Steinkammer zur Chlorkalkbereitung tritt. Alle Theile dieses Apparates müssen durchaus dicht sein, um den bedeutenden Druck aushalten zu können, welchen die Gase bei ihrem Durchgange durch die Schwefelsäure zu überwinden haben. Die Einwirkung der schwefligen Säure und der salpetrigen Säure auf einander wird nun auf folgende Art bewerkstelligt. In der ersten Kammer befinden sich zwei grosse bleierne Kübel, von denen der eine die Lösung der salpetrigen Säure in der concentrirten Schwefelsäure, der andere aber Wasser enthält. Jedes der beiden Gefässe communicirt mittelst eines Rohres mit dem Innern der Kammer, woselbst auch beide Rohre sich in ein einziges vereinigen, und in Folge der Vermischung ihres Inhaltes die Entbindung der salpetrigen Säure erfolgt. Diese giebt dann an die schweflige Säure 1 Aeq. Sauerstoff ab, oxydirt sich aber sofort wieder auf Kosten des Sauerstoffs der in der Kammer befindlichen atmosphärischen Luft, um von Neuem den kaum aufgenommenen Sauerstoff an die schweflige Säure abzugeben. Da nun aber mit dem fortwährend durch das Kammersystem streichenden Luftstrome immer ein Theil der salpetrigen Säure mit fortgerissen und durch den Schornstein weggeführt wird, so muss man dieselbe von Zeit zu Zeit durch Entwickelung aus dem obigen Gemische ergänzen. Jedenfalls aber ergiebt sich nach diesem Verfahren eine beträchtliche Ersparniss an Salpeter. Während man nach dem bisherigen Verfahren auf 100 Thle. Schwefel meistens bis zu 8 Thle. Chilisalpeter nöthig hat, indem der Oxydations- und Desoxydationsprocess sich ungefähr 57mal wiederholen muss, ehe das Stickoxydgas verloren geht, braucht man nach diesem Verfahren auf 100 Thle. Schwefel nur 4 Thle. Chilisalpeter, da sich, nach der Berechnung, der Oxydations- und Desoxydationsprocess etwa 132mal wiederholen muss, bis die salpetrige Säure schliesslich verloren geht.

Seckendorff[1]) hat ein Verfahren angegeben zur Gewinnung der Schwefelsäure aus dem natürlich vorkommenden Gypse, welches darauf beruht, die Schwefelsäure desselben durch Behandlung mit Chlorblei an Bleioxyd zu binden und das entstandene schwefelsaure Bleioxyd durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure in Chlorblei und Schwefelsäure zu verwandeln. Zu diesem Zwecke bringt man in ein hölzernes, mit Blei ausgelegtes Gefäss, welches durch Bleiröhren mittelst Wasserdampf geheizt werden kann, eine bestimmte Menge schwefelsaures Bleioxyd, welches dann mit einem Gemische von Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure von 18° B. allein so lange übergossen wird, bis das Salz damit gesättigt oder getränkt ist. Diese schwache Säure wird dann im Laufe der Arbeit stets wiedergewonnen. Sie hat den Zweck, das Bleisalz mit einer Flüssigkeit zu tränken, welche dasselbe nicht verändert, und es dadurch ermöglicht, dieselbe Quantität Säure abzuziehen, welche man aufgiebt. Hierauf setzt man unter fleissigem Umrühren und Erwärmen auf 62° bis 75° C. eine der Quantität des schwefelsauren Bleioxydes entsprechende Menge Chlorwasserstoffsäure von 21° B. zu. Nachdem sich das Chlorblei vollständig abgesetzt hat, kann man gerade so viel schwache Schwefelsäure abziehen, als das Volumen der zugesetzten Chlorwasserstoffsäure betrug. Als-

---

[1]) Mittheil. des hannov. Gewerbevereins, 1855, S. 306; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXXIX, S. 283.

dann giesst man zum zweiten Male ungefähr die Hälfte der vorher angewandten Chlorwasserstoffsäure auf und verfährt wie zum ersten Male, wodurch sämmtliches schwefelsaures Bleioxyd in Chlorblei verwandelt wird. Nachdem man auch diese Säure abgezogen hat, dampft man sie mit der ersten in überwölbten Bleipfannen bis zu 60° B. ein, wobei alle Chlorwasserstoffsäure entweicht und wieder aufgefangen werden kann. Auf diese Weise erhält man in der Regel 75 Proc. der in dem Bleisalze enthaltenen Schwefelsäure, welche sofort concentrirt werden kann. Wenn man dem Chlorblei die richtige Menge Wasser zusetzt, so erhält man dadurch diejenige Quantität schwache Säure zurück, welche bei der ersten Operation hergestellt werden musste. Man pumpt dieselbe, nachdem sich das Chlorblei abgesetzt hat, auf ein höher stehendes Gefäss, woselbst sie bis zum weiteren Gebrauche aufbewahrt wird. Nachdem das Chlorblei vollständig ausgewaschen ist, setzt man die berechnete Menge des sehr fein gemahlenen Gypses nebst so viel Wasser hinzu, dass die resultirende Lauge höchstens $2^1/_2$ bis 3° B. zeigt, und erwärmt das Ganze bis zu 75° C., wobei sich das Chlorblei in kurzer Zeit vollständig in schwefelsaures Bleioxyd umwandelt. Letzteres wird mehrmals ausgewaschen und ist dann zu einer neuen Zersetzung fertig (v. Seckendorff).

Zur Concentrirung der Schwefelsäure auf 66° B. bedient sich v. Seckendorff einer gusseisernen Retorte mit flachem Boden, welche so eingemauert ist, dass das Feuer sowohl den oberen als den unteren Theil bestreicht. Nur die beiden Enden derselben sind frei, ganz in der Art, wie bei der Salpetersäurefabrikation. Dieser Cylinder wird zur Hälfte mit schwefelsaurem Bleioxyd, Sand oder fein gemahlenem Gypse oder irgend einem Körper gefüllt, welcher die Schwefelsäure in der Hitze nicht zersetzt (Seckendorff zieht jedenfalls schwefelsaures Bleioxyd vor). Hierauf giebt man in die Retorte so viel verdünnte Schwefelsäure, dass der Inhalt einen dicken Brei bildet, und beginnt nun schwach zu feuern unter allmäliger Steigerung der Temperatur. Die Apparate sind so eingerichtet, dass die anfänglich entweichenden Wasserdämpfe und Gase durch ein Bleirohr der Kammer zugeführt werden, die später erscheinende concentrirte Säure aber in Glas- oder Thongefässen aufgefangen werden kann. Am besten bedient man sich eines von Wasser umgebenen Platinrohres zur Ableitung der destillirenden Schwefelsäure. Das Absperren der Wasserdämpfe und der concentrirten Säure wird mittelst Hähnen von Thon bewirkt. Während der Destillation muss das Feuer sehr gleichmässig unterhalten werden. Sobald die Säure concentrirter wird, unterbricht man die Operation, lässt die Retorte soweit abkühlen, dass dieselbe wieder frisch mit Kammersäure gefüllt werden kann, und beginnt die Arbeit aufs Neue. Auf diese Weise erhält man eine sehr reine, eisenfreie und concentrirte Schwefelsäure. Die Retorte wird hierbei nur sehr wenig angegriffen und kann Jahre lang halten, zumal wenn die Arbeit Tag und Nacht gleichmässig fortbetrieben wird (v. Seckendorff).

Ein anderes, schon früher vorgeschlagenes, zuletzt von Köhsel[1]) neuerdings angegebenes, aber bereits früher bekanntes Verfahren zur Gewinnung der Schwefelsäure aus dem Gypse besteht darin, dass man ein

---

[1]) Mittheil. des hannov. Gewerbev. 1856, S. 135; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXXXII, S. 238.

Gemenge von fein gemahlenem Gyps und Kohlenstaub in Cylindern glüht, wobei Kohlensäure entwickelt wird und Schwefelcalcium im Rückstande bleibt. Die Kohlensäure lässt man durch eine Reihe von luftdicht verschlossenen Kesseln streichen, worin sich das bei früheren Operationen gewonnene Schwefelcalcium nebst einer hinreichenden Menge Wasser befindet, und welche durch die abfallende Hitze des Glühofens geheizt werden. Das Schwefelcalcium erleidet hier eine derartige Zersetzung, dass kohlensaurer Kalk entsteht und Schwefelwasserstoffgas entweicht, welches letztere sofort verbrannt wird. Das hierdurch entstehende Gemenge von gasförmiger schwefliger Säure und Wasserdampf wird unmittelbar in Bleikammern geleitet und hier nach der gewöhnlichen Methode in Schwefelsäure verwandelt. Man hat auch den Gyps durch Glühen mit Kieselsäure zersetzen, und das dabei erhaltene Gemenge von schwefliger Säure und Sauerstoff durch erhitzten Platinschwamm zu Schwefelsäure verwandeln wollen.

Von so grosser Bedeutung die wohlfeile Gewinnung der Schwefelsäure aus Gyps wäre, so ist doch das Problem noch zu lösen.

Eine andere wichtige Aufgabe ist die Wiedergewinnung der bei der Sodafabrikation verlorengehenden Schwefelsäure; die Versuche von Kopp u. A., werden unter Soda (Fabrikation der künstlichen) besprochen worden,

Persoz [1]) hat zwei Methoden der Schwefelsäurefabrikation mitgetheilt, wodurch die Anwendung der Bleikammern überflüssig wird. Nach der einen Methode wird das erzeugte Schwefligsäuregas durch Salpetersäure oxydirt, nach der anderen dagegen durch feuchtes Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Die Eigenthümlichkeit der ersten Methode besteht darin, dass man die schweflige Säure entweder in Salpetersäure, welche auf ungefähr 100° C. erhitzt ist und die zuvor mit ihrem vier- bis sechsfachen Volumen Wasser verdünnt worden ist, oder in eine Mischung von Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure leitet. Letztere Mischung verursacht immer die Bildung einer gewissen Menge Königswasser, welche mit der Quantität derjenigen Säure im Verhältniss steht, die den schwächeren Theil der Mischung bildet. Das Oxydiren des Untersalpetersäuredampfes oder Chloruntersalpetersäuredampfes gründet sich darauf, dass sich nach einer Reihe aufeinanderfolgender bei Gegenwart von Wasser oder Wasserdampf stattfindender Wirkungen 1 Aeq. Untersalpetersäure und 1 Aeq. Sauerstoff zu Salpetersäure verbindet. Auf diese Weise gelingt es, die Salpetersäure in demselben Augenblicke, wo ihre Zersetzung stattgefunden hat, wieder zu bilden, und zwar geschieht dies nach Belieben entweder in demselben Gefässe, worin die Oxydation der schwefligen Säure erfolgt, damit sich darin die grösstmöglichste Menge Schwefelsäure ansammelt, oder in einem Nebengefässe, mit welchem das erste in Verbindung steht, wenn das Oxydiren nicht mehr mit Vortheil in dem ersten Gefässe stattfinden kann. Hierdurch wird eine continuirliche Schwefelsäurebildung bedingt, da die Salpetersäure bald auf dem einen, bald auf dem andern Punkte wirkt.

Diese Methode der Oxydirung der schwefligen Säure bietet, nach Persoz, ausser dem Wegfallen der Bleikammern, noch folgende Vortheile. Man kann hierbei die schweflige Säure sowohl im reinen Zu-

---

[1]) Mittheilungen des hannov. Gewerbev. 1856, S. 1; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXXIX, S. 427.

stande durch Verbrennung des Schwefels erhalten, als auch mit anderen Gasen, z. B. mit Stickstoff, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasserstoff oder Kohlenwasserstoff vermischt gebrauchen, wie man dieselbe bei irgend einer chemischen Reaction erhält. Die schweflige Säure kann z. B. erzeugt werden durch Rösten aller schwefelhaltigen Erze, wobei man, ehe dieselbe in die Salpetersäure tritt, die condensirbaren Dämpfe, wie z. B. arsenige Säure, in dazu geeigneten Gefässen verdichtet; sie kann ferner erhalten werden durch Einwirkung der Schwefelsäure oder der sauren schwefelsauren Alkalien auf gewisse Metalle oder auf natürliche Sulfide oder Arsensulfide; ferner durch Einwirkung der schwefelsauren Salze des Eisenoxyduls, Eisenoxyds, Zink- und Kupferoxyds auf die entsprechenden Schwefelverbindungen derselben Metalle bei einer dazu geeigneten Temperatur und in irdenen oder gusseisernen Destillirgefässen. Auch die durch Zersetzung des schwefelsauren Eisenoxyduls, Eisenoxydes, Zink- und Kupferoxydes mittelst Kohle oder Wasserstoff oder Kohlenoxyd oder mittelst Kohlenwasserstoff erhaltene schweflige Säure ist sehr wohl geeignet, sowie die durch Zersetzung von schwefelsaurem Kalk durch Chlorwasserstoffsäure erhaltene schweflige Säure u. s. w.

Diese Methode bietet ferner den Vortheil, dass man eine und dieselbe Menge Salpetersäure fast bis ins Unendliche benutzen kann. Auch werden hiernach die salpetersauren Salze sowie die Chloride, namentlich die der Alkalimetalle, in schwefelsaure Salze übergeführt. Zu diesem Zwecke löst man jene Salze zuvor in Wasser, welches (für die salpetersauren Salze) eine gewisse Menge Chlorwasserstoffsäure oder (für die Chloride) eine gewisse Quantität Salpetersäure enthält, damit in beiden Fällen Königswasser gebildet wird, um die zur vollständigen Sättigung der ganzen Menge der vorhandenen Salzbasen erforderliche Quantität Schwefelsäure zu erzeugen. Hierauf dampft man die Flüssigkeit einfach in Destillationsapparaten ein, um die überschüssige Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure auszutreiben.

Der Apparat, dessen sich Persoz bedient, besteht aus den drei Haupttheilen *A*, *B* u. *C*, Fig. 58. *A* dient zur Erzeugung der schwefligen Säure, und kann in Form und Einrichtung sehr verschieden sein, je nach der Art der zu verwendenden Materialien. Wenn es sich um Verbrennung des Schwefels handelt, welche nicht, wie bisher, in der freien Luft stattfinden kann, so wendet man sehr zweckmässig gusseiserne Cylinder oder, noch besser, irdene Retorten *d* an, ähnlich denjenigen, welche man zur Fabrikation des Steinkohlengases benutzt. Sie werden durch den Heerd *g* geheizt. Das Rohr *e* am hinteren Ende der Retorte dient zum Einführen der Luft mittelst einer Blasemaschine oder eines Ventilators, während die schweflige Säure durch das Rohr *f* zu der Salpetersäure gelangt. Um bei der Verbrennung eine Verflüchtigung des Schwefels zu verhindern, ist in dem oberen Theile der Retorte eine Anzahl von Röhren *cccc* eingelassen, welche aus porösem Thon bestehen und an ihrem unteren Ende im Inneren der Retorte verschlossen sind, während das obere Ende offen ist und 1 bis 1 $^1/_2$ Fuss über der Retorte hervorragt. Nachdem diese Röhren oder Cylinder in die Oeffnungen der Retorte gut eingesetzt worden sind, füllt man sie mit Schwefel. Wird nun die Retorte an ihrer unteren Fläche geheizt, so schmilzt der Schwefel, schwitzt durch die porösen Röhren und entzündet sich endlich, so dass jede der kleinen Röhren nur im Inneren

der Retorte mit einer Flamme bedeckt ist, welche durch die hereingeblasene Luft und das Durchschwitzen des Schwefels regelmässig unterhalten wird. Das Rohr *f* steht mit einer der Tubulaturen *i* des Zwi-

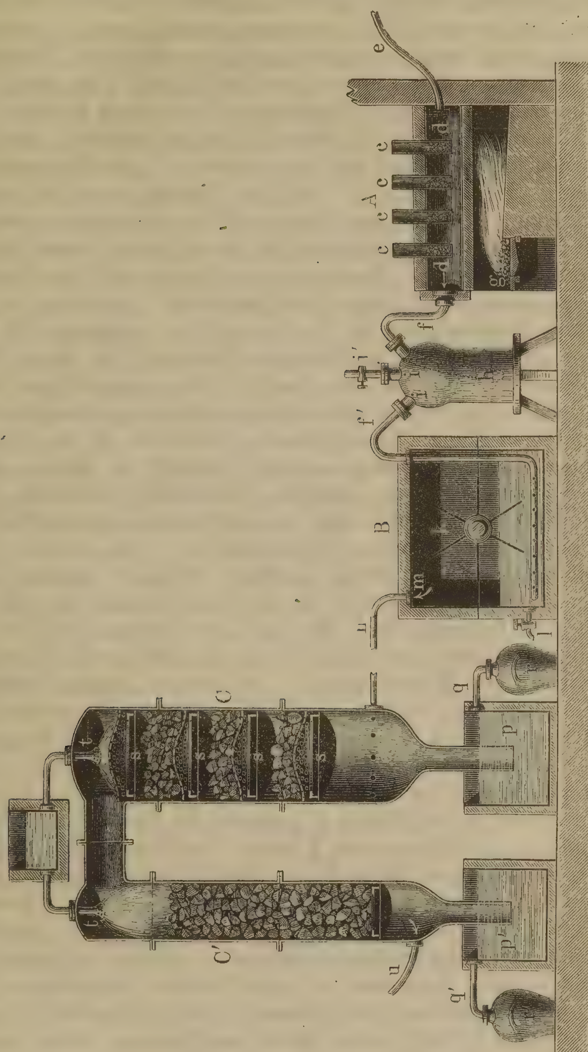


Fig. 58.

schengefässes *h* in Verbindung; letzteres besteht aus Thon oder Glas. Das Rohr *i* ist mit einem Hahne versehen, um eine solche Quantität Luft in das Gefäss einzuführen, dass das Volumen des darin enthaltenen Sauerstoffes halb so gross ist, als das der schwefligen Säure, welche von *A* geliefert wird. Die dritte Tubulatur endlich ist mit dem Rohre *f'* verbunden, welches die schweflige Säure nebst der atmosphärischen Luft in den Mischungsapparat *B* führt. Der untere, horizontale Theil des Rohres ist mit einer Reihe kleiner Löcher versehen, damit sich das Gasgemenge in der ganzen Flüssigkeit vertheilt. Die in dem Gefässe

B enthaltene Flüssigkeit, bestehend aus Salpetersäure und Wasser, wird durch die Flügel des Rades *k* fortwährend in Bewegung erhalten. Der Behälter *B*, welcher aus solchen Substanzen bestehen muss, die von den darin enthaltenen Säuren nicht angegriffen werden (Lava, Granit, Glas u. s. w.), ist aus zwei Theilen zusammengesetzt, damit er leicht auseinandergenommen und wieder zusammengefügt werden kann. Nöthigenfalls muss man denselben durch einen besondern Heerd oder durch Dampf, erhitzte Luft u. s. w. auf die erforderliche Temperatur bringen können. Durch den Hahn *l* kann der Behälter *B* entleert werden. Das Rohr *n* mündet in den unteren Theil des Schornsteins *C*, den Regenerator der Salpetersäure. Der Theil *C* ist eine Art Kamin, unten mit mehreren gleichen Oeffnungen *o* versehen, deren jede zur Aufnahme einer Röhre *n* bestimmt ist, um dem Regenerator die Gase verschiedener Schwefelsäureapparate zuzuführen. Nach unten verlängert sich der Apparat in das Gefäss *p*, welches mit einem Ueberlaufrohre *q* versehen ist, um die überfliessende Salpetersäure in den Krug *r* zu ergiessen. In diesen Regenerator gelangen alle gasförmigen Producte, die der in *B* stattfindenden Reaction entgehen, um daselbst ihre gegenseitigen Wirkungen zu vollenden und zuletzt wieder Salpetersäure zu erzeugen, welche, mit einer kleinen Menge Schwefelsäure vermischt, in den Behälter *p* aufgenommen wird. Der Regenerator *C* enthält im Inneren durchlöcherte Querbleche *s*, so dass mehrere Abtheilungen entstehen, welche mit porösen Körpern angefüllt sind, durch welche die aus dem Mischungsapparate kommenden Säuren emporsteigen. An seinem oberen Ende empfängt das Kamin durch ein Rohr *t* Wasser, welches sich auf der ganzen Oberfläche vertheilt, um die Salpetersäure in das untere Gefäss mit sich fortzureissen. Die nun noch übrigen durch das Wasser von der Salpetersäure befreiten Gase, wie Stickstoff, überschüssige atmosphärische Luft, Kohlenoxyd u. s. w. strömen alsdann unmittelbar in die Atmosphäre aus, oder man lässt sie durch ein zweites Kamin *C'*, ebenfalls mit porösen Substanzen gefüllt, mittelst eines Saugapparates, welcher mit *u* verbunden ist, heruntersteigen. Das Gefäss *p'* nimmt die Salpetersäure auf, welche noch etwa aus dem ersten Kamin mit fortgerissen wurde, und die Röhre *q'* gestattet der Säure den Abfluss in *r'*.

Das andere Verfahren von Persoz, welches sich auf die Zersetzung der schwefligen Säure durch Schwefelwasserstoffgas gründet, kommt dann in Anwendung, wenn die durch das Rösten der Schwefelerze erzeugten Gase zu wenig schweflige Säure enthalten, um dieselbe mit Vortheil nach der beschriebenen Methode mittelst Salpetersäure zu oxydiren, oder auch, wenn man zu irgend einem industriellen Zwecke natürliche oder künstliche Schwefelmetalle durch eine Säure zersetzen will, um entweder Schwefel oder Metall auszuziehen. Man erhält bei dieser Zersetzung einen Niederschlag von Schwefel, etwas Schwefelsäure und eine beträchtliche Menge unterschweflige Säure. Letztere zerlegt sich in der Hitze in Schwefel, schweflige Säure und Schwefelsäure; behandelt man dieselbe aber mit Untersalpetersäure, so erhält man nur Schwefel und Schwefelsäure. *Gr.*

Schwefelsäuren, Erkennung und Bestimmung derselben[1]). Die einzelnen Säuren zeichnen sich durch ihr Ver-

[1]) Literatur: H. Rose, Ausführliches Handbuch der Analytischen Chemie.

halten, namentlich durch ihre Zersetzungsprodukte aus; sie lassen sich alle mehr oder weniger vollständig in Schwefelsäure verwandeln.

I. Schwefelsäure.

Die Gegenwart der Schwefelsäure wird sowohl im freien Zustande, als auch in den löslichen Salzen sehr leicht daran erkannt, dass selbst in sehr verdünnten Auflösungen, bei Zusatz der Lösung eines Barytsalzes, wozu sich fast in allen Fällen Chlorbarium am besten eignet, ein weisser Niederschlag von schwefelsaurem Baryt entsteht, welcher in Wasser sowie in verdünnten Säuren, Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure nicht ausgenommen, nicht merkbar löslich ist. Enthält die Auflösung neben der Schwefelsäure oder dem schwefelsauren Salze nicht zu verdünnte Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure, so kann auf Zusatz einer concentrirten Lösung von Chlorbarium oder salpetersaurem Baryt ein weisser Niederschlag von schwefelsaurem Baryt und Chlorbarium oder salpetersaurem Baryt entstehen, da diese beiden letzteren Salze in freien Säuren weit schwerlöslicher sind, als in Wasser, so dass concentrirte Salzsäure oder Salpetersäure mit Barytsalzlösung versetzt einen starken Niederschlag geben selbst wenn sie frei von Schwefelsäure sind. In einem solchen Falle verschwindet daher der entstandene Niederschlag wenn wenig oder keine Schwefelsäure vorhanden ist, zum Theil oder ganz, sobald man eine hinreichende Menge Wasser hinzusetzt. Da keine andere Säure, ausser der Selensäure, dieses Verhalten der Schwefelsäure theilt, mit Baryt eine in Wasser und allen verdünnten Säuren unlösliche Verbindung einzugehen, so hat es gar keine Schwierigkeiten, in Auflösungen die Schwefelsäure zu entdecken und von anderen Säuren zu unterscheiden. Mit der Selensäure lässt sich übrigens die Schwefelsäure auch nicht leicht verwechseln, da sich der selensaure Baryt beim Kochen mit Chlorwasserstoffsäure auflöst, während der schwefelsaure Baryt ungelöst bleibt, und da ferner die selensauren Salze vor dem Löthrohr eine sehr charakteristische, von der der schwefelsauren Salze leicht zu unterscheidende Reaction zeigen.

Man nahm bisher allgemein an, dass der gefällte schwefelsaure Baryt in verdünnten Säuren durchaus nicht löslich sei; neuere Untersuchungen haben jedoch auf das unzweifelhafteste dargethan, dass er darin nicht absolut unlöslich ist. Schon Piria[1]) hatte die Beobachtung gemacht, dass das beim Auswaschen des schwefelsauren Baryts mit durch Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure angesäuertem Wasser erhaltene Waschwasser durch Schwefelsäure, sowie durch Chlorbarium eine Trübung erleidet. — Nach Calvert[2]) lösen 1000 Thle. Salpetersäure von 1,067 specif. Gewicht 2 Thle., 1000 Thle. derselben Säure von 1,032 specif. Gewicht 0,062 Thle. schwefelsauren Baryt. Seine Versuche zeigen, dass auch die Chlorwasserstoffsäure die Löslichkeit des schwefelsauren Baryts in Wasser erhöht. Eine weitere Bestätigung dieser Thatsache liefern auch die Resultate der Untersuchungen von

— Kessler, Annal. der Phys. u. Chem. Bd. LXXIV, S. 249 ff. — Fordos u. Gélis, Annal. de chem. et de phys. [3], T. IX, p. 105; daselbst T. XXVIII, p. 210; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXIX, S. 283.

[1]) Jahresber. von Liebig und Kopp f. 1856, S. 334. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVIII, S. 305; Jahresber. v. Liebig u. Kopp f. 1856, S. 334.

Nicholson und Price[1]), sowie die von Moad[2]) und H. Rose[3]). — Die Untersuchungen von E. Siegel[4]) endlich zeigen, dass der schwefelsaure Baryt sich in verdünnten Säuren in Mengen löst, welche erheblich genug sind, um bei genauen analytischen Bestimmungen berücksichtigt werden zu müssen. Die Essigsäure verdient unter allen Säuren beim Auswaschen des schwefelsauren Baryts den Vorzug, da sich der letztere hierin am wenigsten auflöst. Siegel fand ferner, dass der mittelst Schwefelsäure aus einer Chlorbariumlösung gefällte Niederschlag auch selbst dann stets etwa 0,2 Proc. Chlorbarium enthält, wenn die Fällung in der Wärme und mit überschüssiger Säure vorgenommen wurde. Dieser Antheil des Chlorbariums kann aber nur durch Säuren weggenommen werden. — Nach Scheerer[5]) wird die Fällung der Schwefelsäure mittelst Barytsalze durch die Gegenwart von Metaphosphorsäure beeinträchtigt. Wenn man nämlich zu einer Auflösung von metaphosphorsaurem Natron eine grössere Menge verdünnter Chlorwasserstoffsäure und hierauf tropfenweise und unter Umrühren Chlorbariumlösung zusetzt, so erzeugt stark verdünnte Schwefelsäure in der Kälte keinen Niederschlag; beim Kochen jedoch entsteht derselbe sogleich, der Niederschlag enthält aber nicht allen Baryt. Lässt man die Flüssigkeit in der Kälte stehen, so trübt sich dieselbe nach einigen Stunden, oft erst nach einigen Tagen. Nach Versuchen von Rube waren in 320 CC. Flüssigkeit 24 Stunden nach dem Vermischen noch bis zu 0,55 Grm. schwefelsaurer Baryt gelöst. Der sich allmälig ausscheidende Niederschlag enthält neben schwefelsaurem auch stets wechselnde Mengen von phosphorsaurem Baryt. — Strontian und Kalk zeigen, nach Rube, ein ähnliches Verhalten.

Bei Anwendung von $_c$phosphorsaurem oder $_b$phosphorsaurem Natron wird der Baryt vollständig gefällt.

Der schwefelsaure Baryt löst sich ferner in beträchtlicher Menge in salpetersaurem Ammoniak[6]), und zwar dann am meisten, wenn man siedende Lösungen eines schwefelsauren Salzes und eines Barytsalzes, die man vorher mit etwas salpetersaurem Ammoniak versetzt hat, abwechselnd in eine siedende Lösung von salpetersaurem Ammoniak eintröpfelt. Bei Anwendung von schwefelsaurem Natron, Chlorbarium und einer kalt gesättigten Lösung von salpetersaurem Ammoniak blieben in 235 CC. dieser Flüssigkeit 0,28 Grm. schwefelsaurer Baryt gelöst. Wenn man das salpetersaure Ammoniak mit etwas Chlorwasserstoffsäure versetzt, so wird die Löslichkeit in dem Grade erhöht, dass in 500 CC. gesättigter Lösung von salpetersaurem Ammoniak, welche mit 50 CC. Chlorwasserstoffsäure versetzt sind, 2 Grm. schwefelsaurer Baryt bei der Siedehitze gelöst bleiben können. Diese bedeutend erhöhte Löslichkeit ist durch das Auftreten freien Chlors in diesem Falle und nicht etwa durch die Bildung von Chlorammonium bedingt, indem eine concentrirte Lösung des letzteren Salzes nach 24 Stunden höchstens $^1/_{230000}$ ihres Gewichtes an schwefelsaurem Baryt gelöst hält. (Mittentzwei.)

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVIII, S. 302; Jahresber. v. Liebig u. Kopp f. 1856, S. 334. — [2]) Chem. Soc. Quat. T. IX, p. 15; Jahresber. v. Liebig u. Kopp f. 1856, S. 334. — [3]) Annal d. Phys. u. Chem. Bd. XCIV, S. 481. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIX, S. 142: Jahresber. v. Liebig u. Kopp f. 1856, S. 334. — [5]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXV, S. 113. — [6]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXV, S. 214.

Da der Schwefel sämmtlicher Schwefelverbindungen in Schwefelsäure übergeführt werden kann, entweder durch Behandlung mit concentrirter Salpetersäure, oder bei Gegenwart von Wasser mit Chlorgas, oder auch endlich durch Schmelzen mit Salpeter, so eignet sich die angeführte Reaction mit Barytsalzlösungen ganz vorzüglich dazu, um den Schwefel in den Schwefelverbindungen überhaupt zu erkennen. — Auch die Auflösungen der Bleioxydsalze bewirken in schwefelsäurehaltigen Lösungen einen weissen Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd, der sich von anderen weissen Bleioxydsalzen dadurch unterscheidet, dass er in verdünnter Salpetersäure unlöslich ist. Diese Reaction ist indessen, namentlich zur Erkennung geringer Mengen von Schwefelsäure, nicht so gut geeignet, als die Barytreaction, weil das schwefelsaure Bleioxyd in reinem Wasser durchaus nicht unlöslich ist.

Handelt es sich darum, die Schwefelsäure in den in Wasser und Säuren unlöslichen oder wenigstens sehr schwerlöslichen Salzen, wie z. B. im schwefelsauren Baryt, Strontian, Kalk und Bleioxyd, nachzuweisen, so muss man die fein gepulverte Substanz mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali oder Natron längere Zeit anhaltend kochen, oder die trocknen Salze zusammen schmelzen, und die Masse dann mit Wasser kochen. In diesem Falle macht sich die grössere Verwandtschaft der stärkeren Säure (Schwefelsäure) zur stärkeren Base (Kali oder Natron) geltend, so dass sich lösliches schwefelsaures Alkali und ungelöst bleibendes kohlensaures Salz (kohlensaures Bleioxyd, kohlensaurer Baryt, kohlensaurer Strontian und kohlensaurer Kalk) bildet. Man filtrirt das Gelöste ab, übersättigt das Filtrat mit Chlorwasserstoffsäure, und weist durch Chlorbarium die Schwefelsäure nach. Da jedoch nach H. Rose[1]) die Zerlegung des schwefelsauren Baryts durch Kochen mit kohlensauren Alkalien nur äusserst unvollständig ist, so schmilzt man in jedem Falle die Masse am besten mit einer hinreichenden Menge von kohlensaurem Alkali und zieht durch Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser das gebildete schwefelsaure Alkali aus. Der schwefelsaure Strontian und schwefelsaure Kalk dagegen werden, nach H. Rose, schon bei gewöhnlicher Temperatur durch die Lösungen der einfach- und zweifachsauren kohlensauren Alkalien, sowie auch durch kohlensaures Ammoniak, vollständig zerlegt; durch Kochen wird diese Zersetzung noch beschleunigt. Ebenso vollständig ist auch die Zerlegung des schwefelsauren Bleioxyds bei Behandlung mit einfach- wie mit doppelt-kohlensauren Alkalien schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erhitzen; die einfach-kohlensauren Alkalien lösen dabei etwas Bleioxyd auf. Gelöste schwefelsaure Alkalien zersetzen weder bei gewöhnlicher noch bei erhöhter Temperatur kohlensauren Kalk, Strontian oder Bleioxyd; gelöstes schwefelsaures Ammoniak bewirkt die Zersetzung von kohlensaurem Kalk und Strontian, aber nur beim Kochen damit, nicht bei gewöhnlicher Temperatur.

Durch das Löthrohr entdeckt man die Schwefelsäure in ihren Salzen, wenn diese kein eigentliches Metalloxyd enthalten, welches in Glasflüssen eine Färbung hervorbringt, auf folgende Weise: Man bläst eine farblose, klare Perle aus Soda und Kieselsäure auf Kohle, setzt hierzu etwas von dem schwefelsauren Salze und erhitzt in der inneren

---

[1]) Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. XCIV, S. 481; Bd. XCV, S. 96 u. 284; Jahresber. von Liebig u. Kopp für 1855, S. 273 ff.

Löthrohrflamme. Die Perle nimmt dadurch eine gelbe, oder braune, oder dunkelrothe Farbe an, je nach dem geringeren oder grösseren Gehalt an Schwefelsäure. Sicherer und besser ist jedoch in den meisten Fällen folgende Methode: Man schmilzt etwas von dem schwefelsauren Salze mit Soda auf Kohle zusammen, wobei das schwefelsaure Salz durch Reduction Schwefelnatrium bildet, man legt die geglühte Masse mit dem herausgeschnittenen Theile der Kohle, in welchen die geschmolzene Masse eingedrungen ist, auf ein Silberblech oder auf eine blanke Silbermünze und befeuchtet dieselbe mit etwas Wasser. Das Silber wird dann an der Stelle, wo es mit der geglühten Masse in Berührung ist, durch die darin enthaltene Schwefelleber in Schwefelsilber verwandelt, und daher geschwärzt oder gebräunt (Berzelius). Da indessen die Kohle selbst manchmal geringe Mengen von schwefelsauren Salzen enthalten kann, so mengt man bei sehr genauen Prüfungen die Substanz mit gleichen Theilen reiner Weinsteinsäure und glüht die Masse in einem kleinen Platinlöffelchen in der Löthrohrflamme so lange, bis die Kohle grösstentheils verbrannt ist. Giesst man alsdann einen Tropfen Wasser in das Löffelchen und rührt mit einem blanken Silberdrahte um, so färbt sich dieser schwarz oder braun.

In diesem Verhalten stimmen die Schwefelmetalle, die schwefligsauren Salze, sowie die Salze der sogenannten Polythionsäuren mit der Schwefelsäure überein. Da nun in mehreren Verbindungen, namentlich in mehreren Mineralien, Schwefel entweder allein oder mit schwefelsauren Salzen vorkommt, so kann man, nach v. Kobell, den Schwefelgehalt auf folgende Weise darin nachweisen: Man kocht die feingepulverte Substanz mit concentrirter Kalilauge und erhitzt bis zum beginnenden Schmelzen des Kalihydrats, oder man schmilzt geradezu die Probe mit Kalihydrat in einem Platinlöffel vor dem Löthrohr. Die Masse wird hierauf in wenig Wasser gelöst und filtrirt. Enthielt die Verbindung ein Schwefelmetall, so tritt sogleich oder nach einiger Zeit eine Schwärzung oder Bräunung eines in das Filtrat gestellten blanken Silberbleches ein. Die schwefelsauren Salze geben bei dieser Behandlung keine Reaction auf Silber. — Die entsprechenden Selenverbindungen zeigen übrigens ein ganz ähnliches Verhalten sowohl gegen die Perle aus Soda und Kieselsäure, als auch gegen Soda und Silberblech. — Schwefelsaures Kali, Natron und Lithion ziehen sich beim Glühen in der inneren Löthrohrflamme auf Kohle ganz in diese hinein und reduciren sich zu Schwefelmetallen, von denen das gebildete Schwefelkalium, als das flüchtigere, bei seiner Verflüchtigung einen weissen Beschlag von schwefelsaurem Kali zurücklässt, während die beiden anderen als die schwerer flüchtigen einen weit geringeren Beschlag geben. Behandelt man diese Beschläge mit der Reductionsflamme, so verschwindet der vom schwefelsauren Kali mit einem violetten, der vom schwefelsauren Natron mit einem röthlichgelben und der vom schwefelsauren Lithion mit einem carminrothen Scheine (Plattner). Ist die Schwefelsäure an ein schweres Metalloxyd gebunden (Bleioxyd ausgenommen), so wird dieselbe schon durch blosses Glühen des Salzes auf Kohle vor dem Löthrohr an dem sich entwickelnden Geruch nach schwefliger Säure erkannt. Am besten glüht man eine kleine Menge des Salzes zur Entfernung des Krystallisationswassers auf Kohle, mengt die hierauf gepulverte Masse mit etwas Kohlenpulver und erhitzt das Gemenge in einer kleinen an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre

durch die Löthrohrflamme, wobei die sich in bedeutender Menge entwickelnde schweflige Säure leicht an ihrem charakteristischen Geruche erkannt wird.

Um in den »gepaarten Schwefelsäuren« und namentlich in den Salzen derselben, deren Lösungen durch Chlorbarium nicht gefällt werden, die Schwefelsäure nachzuweisen, verkohlt man die trockene Verbindung gemengt mit kohlensaurem Alkali durch Glühen in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre. In dem Rückstande ist dann gewöhnlich die Base mit Schwefel verbunden enthalten. Ist die Base kein Alkali, so mengt man das wasserfreie Salz vor dem Glühen mit kohlensaurem Alkali, wodurch man ein alkalisches Schwefelmetall erhält, welches in der wässerigen Lösung leicht erkannt wird. Man kann auch das trockene Salz mit Kalihydrat mit der Vorsicht bis zur anfangenden Verkohlung erhitzen, dass es nicht zum Glühen kommt; in diesem Falle erhält man hauptsächlich schwefelsaures, häufig aber etwas schwefligsaures Alkali, welches beim Uebergiessen mit Chlorwasserstoffsäure schweflige Säure entwickelt.

Die quantitative Bestimmung der Schwefelsäure wird fast in allen Fällen so ausgeführt, dass man die schwefelsäurehaltige Lösung, wenn sie nicht schon freie Chlorwasserstoffsäure enthält, mit dieser Säure übersättigt, zum Sieden erhitzt und durch Chlorbarium fällt. Aus dem gefundenen Gewichte des schwefelsauren Baryts wird die darin befindliche Menge der Schwefelsäure berechnet. Da der schwefelsaure Baryt beim Filtriren leicht durch die Poren des Filters geht, so muss man einige Vorsichtsmaassregeln beobachten. Das Fällen muss aus einer möglichst heissen, am besten nahezu kochenden Lösung geschehen, worauf man den Niederschlag an einem warmen Orte sich gut absetzen lässt, um die klare, über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit ohne den Niederschlag vorsichtig auf das Filter zu giessen. Hierauf übergiesst man denselben mehrmals mit siedendem Wasser, giesst nach dem Absetzen die fast klare Flüssigkeit auf das Filter und stellt, bevor man zuletzt den Niederschlag selbst auf das Filter bringt, ein anderes reines Becherglas unter, um, wenn das Filtrat etwa trüb abläuft, nicht die ganze Menge der Flüssigkeit noch einmal filtriren zu müssen. Der Niederschlag muss längere Zeit mit heissem Wasser ausgesüsst werden, da derselbe fast immer etwas von dem zur Fällung angewandten Barytsalze hartnäckig zurückhält, oder man muss ihn nach dem Glühen nochmals mit Chlorwasserstoffsäure ausziehen und mit Wasser auswaschen.

Befindet sich neben der zu bestimmenden Schwefelsäure auch Salpetersäure in Lösung, wie dies bei den Analysen der Schwefelmetalle in der Regel der Fall ist, wo man die Oxydation des Schwefels durch Salpetersäure oder Königswasser bewerkstelligt hat, so muss dieselbe durch Eindampfen der Lösung und Zusatz von concentrirter Chlorwasserstoffsäure verjagt werden, weil der im andern Falle leicht sich mit dem schwefelsauren Baryt niederschlagende salpetersaure Baryt sich selbst durch das sorgfältigste Auswaschen des Niederschlags mit siedendem Wasser nur äusserst schwierig entfernen lässt. Lässt sich jedoch die Salpetersäure gar nicht vermeiden, so muss man den gut ausgewaschenen, getrockneten und stark geglühten Niederschlag nochmals mit Wasser auskochen, abermals filtriren und so lange auswaschen, bis der durch das Glühen aus dem salpetersauren Baryt entstandene Aetz-

baryt vollständig ausgezogen ist, und das Filtrat auf Platinblech keinen Rückstand mehr hinterlässt. — Auch mit Chlorbarium bildet der schwefelsaure Baryt ein schwerlösliches Doppelsalz, namentlich in concentrirten Lösungen, weshalb es rathsam ist, immer mit gehörig verdünnten Lösungen zu arbeiten.

Hat man schwefelsaure Salze in Untersuchung, welche in Wasser und Säuren unlöslich oder wenigstens sehr schwerlöslich sind, wie die schwefelsauren Salze von Baryt, Strontian, Kalk und Bleioxyd, so muss man einen andern Weg zur Bestimmung der Säure einschlagen. Was den schwefelsauren Kalk betrifft, so wird dieser vollständig zersetzt, wenn er im fein gepulverten Zustande mit überschüssiger concentrirter Lösung von kohlensaurem Kali oder Natron erhitzt wird. Der unlösliche kohlensaure Kalk wird abfiltrirt, gut ausgesüsst und nach dem Trocknen dem Gewichte nach bestimmt. Das Filtrat, welches neben dem schwefelsauren Alkali noch das überschüssig zugesetzte kohlensaure Alkali enthält, wird vorsichtig mit Chlorwasserstoffsäure neutralisirt und etwas angesäuert, worauf man die Schwefelsäure durch Chlorbarium ausfällt. — Der schwefelsaure Baryt kann nur durch Zusammenschmelzen mit kohlensaurem Alkali vollständig zerlegt werden; zu diesem Zwecke mengt man die fein gepulverte Substanz mit 3 bis 4 Thln. kohlensaurem Kali oder Natron und erhitzt zum Schmelzen. Beim Schmelzen von schwefelsaurem Bleioxyd mit kohlensaurem Alkali dürfte man nicht zu starke und lange anhaltende Hitze geben, weil sich in diesem Falle leicht etwas Blei regulinisch ausscheiden könnte und den Platintiegel angreifen würde; man lässt am besten alsdann die Masse eben zusammensintern. Die geschmolzene resp. zusammengesinterte Masse wird hierauf mit Wasser aufgeweicht; bei Abwesenheit von Bleioxyd bleiben die entstandenen Kohlensäure-Salze (kohlensaurer Baryt und Strontian) vollkommen ungelöst zurück, und man verfährt dann ebenso, wie oben bei der Analyse des schwefelsauren Kalkes angegeben wurde. Enthält jedoch die schwefelsaure Verbindung Bleioxyd, so bleibt zwar bei der Behandlung der mit kohlensaurem Alkali geglühten Masse mit Wasser das hierbei gebildete Bleioxyd grösstentheils ungelöst zurück, allein eine geringe Spur desselben geht auch in Lösung, so dass man die Fällung der Schwefelsäure durch Chlorbarium nicht anwenden kann. Man übersättigt in diesem Falle das Filtrat mit Salpetersäure, und fällt die Schwefelsäure durch eine Lösung von salpetersaurem Baryt. Hierbei muss das nachherige Decantiren und Auswaschen des Niederschlages mit kochendem Wasser sehr lange fortgesetzt und das oben angegebene Verfahren eingehalten werden.

Zur quantitativen Bestimmung der Schwefelsäure auf maassanalytischem Wege sind in neuester Zeit drei verschiedene Methoden von Schwarz, Mohr und Kieffer angegeben worden. Schon früher hatte Gay-Lussac zur Fällung der Schwefelsäure eine titrirte Lösung von Chlorbarium angewandt, allein wegen der äusserst langsamen Klärung der Flüssigkeit ist es schwierig und langwierig, den Punkt genau zu treffen, wo auf weiteren Zusatz von Chlorbarium kein Niederschlag mehr erfolgt.

Die Methode von Schwarz[1]) beruht auf folgenden Principien: Ver-

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIV, S. 100; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1852, S. 739.

mischt man die Lösung eines schwefelsauren Salzes mit einer überschüssigen Menge einer Lösung von salpetersaurem Bleioxyd von bekanntem Gehalte, filtrirt von dem entstandenen Niederschlage des schwefelsauren Bleioxydes ab, und versetzt hierauf das Filtrat mit einer titrirten Lösung von saurem chromsaurem Kali, deren Chromsäuregehalt gerade hinreichend gewesen wäre, die ganze Menge des Bleioxyds in dem salpetersauren Bleioxyde auszufällen, so bleibt, da durch die Schwefelsäure schon ein Theil des Bleioxyds entfernt ist, eine der vorhanden gewesenen Schwefelsäure genau äquivalente Menge Chromsäure in Lösung. Ermittelt man nun die Menge der letzteren mittelst einer titrirten Lösung von Eisenchlorür und übermangansaurem Kali, so lässt sich die Menge der Schwefelsäure aus diesen Daten berechnen. Bei diesem Verfahren sind folgende Titrirflüssigkeiten nöthig:

1. Die Normal-Eisenlösung; 5,600 Grm. Eisen im Liter, oder 0,280 Grm. hier = 1 Aeq. in 50 C. C.

2. Die Normallösung des chromsauren Kalis; 4,926 Grm. zweifach-chromsaures Kali im Liter, oder 0,2463 Grm. = $^1/_6$ Aeq. in 50 C. C.

3. Die Normal-Bleilösung; 11,056 Grm. salpetersaures Blei im Liter, oder 0,5533 Grm. = $^1/_3$ Aeq. in 50 C. C.

Da $6\,FeO + 2\,CrO_3 = Cr_2O_3 + 3\,Fe_2O_3$ und
$2(PbO\,.\,NO_5) + KO\,.\,2\,CrO_3 = 2\,(PbO\,.\,CrO_3) + KO\,.\,NO_5 + NO_5$,
so entspricht 1 Aeq. Eisen $^1/_6$ Aeq. saurem chromsaurem Kali, oder $^1/_3$ Aeq. salpetersaurem Bleioxyd, oder $^1/_3$ Aeq. Schwefelsäure = 0,1333 Grm. Wenn nun 50 C. C. der Normal-Eisenlösung zu ihrer Oxydation 17,3 C. C. einer Lösung von übermangansaurem Kali bedürfen, so sind von letzterer nach partieller Oxydation der ersteren durch freigebliebene Chromsäure natürlich weniger erforderlich, so dass die Differenz A der zuletzt gefundenen Zahl mit 17,3 multiplicirt äquivalent ist der freigebliebenen Chromsäure und folglich auch gleich der ursprünglich vorhandenen Schwefelsäure. Man hat alsdann die Proportion: 17,3 : (17,3 — A) = 0,1333 Grm. $SO_3 : x$.

Bei der praktischen Ausführung vermischt man die schwach mit Salpetersäure angesäuerte Lösung des weniger als 0,13333 Grm. Schwefelsäure enthaltenden Salzes mit 50 C.C. der Normal-Bleilösung und fügt nach dem Filtriren und Erwärmen 50 C. C. der Lösung des chromsauren Kalis hinzu. Hierauf wird abermals filtrirt, ausgewaschen, und endlich fügt man noch 50 C. C. der Eisenlösung hinzu nebst etwas Chlorwasserstoffsäure. Die Menge des noch übrigen Eisenoxyduls wird schliesslich mittelst übermangansauren Kalis ermittelt. — Diese Methode ist jedoch weder einfach noch sicher genug, um Anwendung zu finden.

Die Methode von Mohr, die gebundene Schwefelsäure volumetrisch zu bestimmen, schliesst sich unmittelbar an die bereits bekannte Methode der Kohlensäurebestimmung an, wonach die Kohlensäure unter allen Umständen an Baryt gebunden, und dieser nach dem Auswaschen mit einer Normalsalpetersäure (1 Aeq. in Grammen aufs Liter) und einer Natronlauge von gleicher Stärke in der Weise titrirt wird, dass man den mit Lackmustinctur gefärbten Niederschlag mit einem Ueberschuss der Probesäure bis zur Verjagung der Kohlensäure erhitzt, und darauf mit der Normalnatronlauge rückwärts titrirt. Wenn man nun einer abgewogenen bestimmten Menge des Barytsalzes, bevor dieselbe durch kohlensaures Ammoniumoxyd oder Natron gefällt wird, eine un-

bekannte Menge irgend eines löslichen schwefelsauren Salzes zusetzt, so wird in diesem Falle eine dem schwefelsauren Salze entsprechende Menge des Barytsalzes niedergeschlagen, und man erhält nach dem Fällen mit kohlensauren Alkalien eine kleinere Menge kohlensauren Baryts. Aus dem fehlenden kohlensauren Baryt lässt sich nun die Menge der Schwefelsäure mit derselben Bestimmtheit berechnen, womit sich der kohlensaure Baryt ermitteln lässt. Anstatt einer gewogenen Menge des Barytsalzes nimmt man ein bestimmtes Volumen einer titrirten Lösung von krystallisirtem Chlorbarium, welche 1 Aeq. = 122,1 Grm. im Liter enthält.

Das praktische Verfahren besteht in Folgendem: Das trockene schwefelsaure Salz, dessen Menge = x sei, wird in viel Wasser gelöst, und dieser Lösung a C. C. der Normal-Chlorbariumlösung zugesetzt, bis kein Niederschlag mehr erfolgt. Wenn sich der schwefelsaure Baryt abgeschieden hat, wird der Rest des Barytsalzes mit kohlensaurem Ammoniumoxyd kochend gefällt. Man hat nicht nöthig, vorher von dem schwefelsauren Baryt abzufiltriren, indem derselbe in dieser Verbindung durch das kohlensaure Alkali nicht zersetzt wird. Den aus einem Gemenge von kohlensaurem und schwefelsaurem Baryt bestehenden Niederschlag bringt man auf ein Filter, wäscht das trübe Glas, welches Niederschlag sammt Filtrat enthielt, nebst dem Filter mit heissem Wasser aus, bringt das Filter mit dem Niederschlage wieder in dasselbe Gefäss zurück, worin die Fällung vorgenommen wurde, und setzt alsdann Lackmustinctur hinzu. Der schwefelsaure Baryt stört die Erkennung der Sättigung durch Salpetersäure gar nicht, indem die rothe und blaue Farbe auf dem weissen Untergrunde sehr deutlich erscheinen. Das Filter wird durch Schütteln in Fetzen aufgelöst, wodurch man das Reinigen der Fällungsflasche von dem anhaftenden Niederschlage vermeidet, weil die titrirende Säure in dieselbe Flasche kommt; ausserdem ist das Abspritzen des Niederschlags vom Filter weniger sicher und leicht, als das Zerreissen desselben. In das Gefäss bringt man alsdann soviel der Normalsalpetersäure (b C. C.), bis die Lackmustinctur hellroth gefärbt ist, und findet den Ueberschuss der zugesetzten Säure durch Rücktitrirung mit einer Normalnatronlösung, bis zu dem Punkte, wo die blaue Farbe eben wieder eintritt. Ist die zugefügte Menge der Natronlösung = c C. C., so wurden also von dem kohlensauren Baryt b — c C. C. Normal-Salpetersäure gesättigt. Da alle Normalflüssigkeiten den äquivalenten Gehalt haben, nämlich 1 Aeq. in Grammen aufs Liter, so stellt jeder Cubikcentimeter der Probeflüssigkeiten $^1/_{1000}$ Aeq. vor, und man hat in allen Fällen die beobachteten Cubikcentimeter mit dem tausendsten Theil des Aequivalentgewichts desjenigen Körpers zu multipliciren, den man in Untersuchung hat, um diesen in Grammen ausgedrückt zu erhalten.

Bezeichnet man die Anzahl der Cubikcentimeter der zugesetzten Chlorbariumlösung mit a, die der Normalsalpetersäure mit b, die der zur Rücktitrirung bis zum Eintritt der blauen Farbe der Lackmustinctur erforderliche Menge Natronlösung mit c und den tausendsten Theil des Aequivalents des zu untersuchenden schwefelsauren Salzes mit A, so ist die Menge desselben in Grammen $= x = [a - (b + c)] . A$, woraus sich die Menge der Schwefelsäure leicht berechnen lässt. — Mittelst dieser Methode lässt sich bei technischen Untersuchungen der Schwefelsäuregehalt, z. B. in der Soda und Potasche, bestimmen;

man muss dann nur vorher die kohlensauren Salze vorsichtig mit reiner Chlorwasserstoffsäure sättigen.

Zur Bestimmung der Schwefelsäure nach dieser Methode in solchen Salzen, deren Basen mit Kohlensäure unlösliche Verbindungen bilden, muss die Basis vorher mit kohlensaurem Natron ausgefällt werden, worauf, wenn diese Zersetzung vollständig ist, das Filtrat die ganze Menge der Schwefelsäure, an Natron gebunden, neben dem überschüssigen kohlensauren Natron enthält. Man sättigt dann zunächst wieder mit Chlorwasserstoffsäure und verfährt darauf wie oben.

Um freie Schwefelsäure von jeder Verdünnung, sowie freie Schwefelsäure neben sauer reagirenden Metallsalzen, z. B. in galvanischen Batterien, in sehr kurzer Zeit ihrem Procentgehalte nach volumetrisch zu bestimmen, empfiehlt Kieffer folgendes Verfahren: Zuvörderst bereitet man sich eine Probesäure durch Verdünnung ganz reinen Schwefelsäurehydrats von 1,85 specif. Gewicht mit Wasser, wobei die höheren Verdünnungsgrade zu nehmen sind, wo keine Raumverminderung eintritt und ebenso wenig eine Verdunstung von Wasser durch Erwärmung stattfindet. Zu diesem Zwecke misst man genau 5 C. C. Schwefelsäurehydrat und verdünnt dasselbe auf die geeignete Art, z. B. mit 75 C. C. Wasser, wodurch man nach dem Erkalten eine Säure von 1,053 specif. Gewicht mit 11,56 Gewichtsprocenten erhält. Diese wird in einem durch einen Glasstöpsel wohl verschlossenen Gefässe aufbewahrt. Hierauf bereitet man sich die acidimetrische Flüssigkeit von Kupferoxyd-Ammoniak, indem man eine wässerige Lösung von Kupfervitriol mit wässerigem Ammoniak (gewöhnlichem Salmiakgeist der Officinen) niederschlägt und gerade so viel Ammoniak weiter zugiebt, als zur Wiederlösung des entstandenen Niederschlags nöthig ist. Das Titriren dieser Flüssigkeit geschieht auf folgende Art: Man misst genau 5 C. C. Probesäure mit der Bürette, giebt dieselbe in ein Probeglas und spült mit Wasser nach, füllt hierauf die Bürette mit dem Kupferoxyd-Ammoniak, welches man in der Regel noch mit Wasser verdünnen kann, bis zum Nullpunkte, verschliesst die Eingussmündung mit einem Korkstöpsel, welcher durchbohrt und mit einer kurzen Glasröhre versehen ist, welche, durch einen Kautschukschlauch mit einer zweiten kurzen Glasröhre verbunden, ein bewegliches Mundstück zu bilden bestimmt ist, und bewirkt das Ausströmen der Flüssigkeit in einem dünnen Strahl in die Normalsäure des Proberöhrchens durch Einblasen von Luft in die offene Glasröhre. Die Probesäure färbt sich hierbei zuerst grünlich, dann bläulich von wiedergebildetem schwefelsaurem Kupferoxyd, und endlich erscheinen einige grüne Wölkchen, welche indessen durch Umrühren wieder verschwinden. Von diesem Zeitpunkte an setzt man das Kupferoxyd-Ammoniak nur noch tropfenweise und mit der äussersten Vorsicht so lange zu, bis eine geringe bleibende Trübung entstanden ist, zum Beweise, dass die Säure neutralisirt und ausserdem schon ein geringer Ueberschuss des Fällungsmittels zugesetzt ist, für welchen man ungefähr 0,05 C. C. in Abrechnung bringen kann. Da der Procentgehalt der Probesäure bekannt ist, so müsste man, im Falle der richtige Titer sogleich getroffen wäre, 11,56 C. C. der Probeflüssigkeit verbraucht haben. Hat man indessen weniger, z. B. nur 7 verbraucht, so wird man auf je 7 Raumtheile der Kupferoxyd-Ammoniaklösung 4,6 Raumtheile reines Wasser zusetzen müssen, um eine Probeflüssig-

keit zu erhalten, von welcher 1 C. C. ein Gewichtsprocent Schwefelsäurehydrat anzeigt.

Bei der Analyse misst man ebenfalls 5 C. C. von der zu untersuchenden Flüssigkeit ab, und verfährt mit der Normal-Kupferoxydammoniaklösung wie oben. Grössere Genauigkeit wird erzielt, wenn man gegen das Ende der Operation eine Zehntellösung anwendet. — Diese Methode ist rein maassanalytisch; will man jedoch die Wägung mit der Messung verbinden, so wägt man sich 1 Aeq. Schwefelsäurehydrat ab, verdünnt zu einem bestimmten Volumen, titrirt mit einem aliquoten Theile desselben das Kupferoxyd-Ammoniak, und kann alsdann mit der so titrirten Flüssigkeit jede andere in Lösung befindliche freie Säure in kürzester Zeit auf ihren Gewichtsprocentgehalt prüfen, wenn man eine ihrem Aequivalente entsprechende abgewogene Menge derselben anwendet.

Die Trennung der Schwefelsäure sowohl von anderen Säuren, als auch von Basen bietet im Allgemeinen keine besondere Schwierigkeiten, indem dieselbe fast immer auf die Weise bewerkstelligt werden kann, dass man die Schwefelsäure aus einer chlorwasserstoffsauren Lösung durch Chlorbarium fällt.

Trennung der schwefelsauren Salze von Schwefelmetallen. Da mehrere in Wasser lösliche Schwefelmetalle, wie z. B. die alkalischen, in Alkohol auch auflöslich sind, während die meisten schwefelsauren Salze sich darin nicht lösen, so lässt sich in vielen Fällen die Trennung beider durch Alkohol bewirken, wenn die Verbindung im festen Zustande untersucht werden kann. Dies ist der Fall bei den Gemengen der schwefelsauren Alkalien mit den entsprechenden Schwefelmetallen, welche durch Schmelzen von kohlensauren Alkalien mit Schwefel erhalten werden. Zu diesem Zwecke digerirt man die Verbindung in einer durch einen Glasstöpsel wohl verschliessbaren Flasche mit Alkohol, süsst das schwefelsaure Salz darin mit Alkohol aus, trocknet, glüht und bestimmt dasselbe dem Gewichte nach. Unzersetztes in der Verbindung etwa noch enthaltenes kohlensaures Alkali bleibt bei dem schwefelsauren Salze ungelöst zurück. Die Bestimmung des Schwefels aus der alkoholischen Lösung des Schwefelmetalls kann in der Weise geschehen, dass man dieselbe mit der alkoholischen Lösung eines Metallsalzes versetzt, etwa mit Kupferchlorid, dessen Metall mit Schwefel ein unlösliches Schwefelmetall bildet. Bei dieser immer schwierigen Fällung muss sorgfältig die Einwirkung der atmosphärischen Luft vermieden werden. Das erhaltene Schwefelkupfer wird, ohne dasselbe auszuwaschen, durch rauchende Salpetersäure vollständig oxydirt, und die Schwefelsäure, nach Verjagung der überschüssigen Salpetersäure, auf gewöhnliche Weise bestimmt, um daraus die Menge des Schwefels zu berechnen. Will man die Fällung mit Kupferchlorid umgehen, so kann man, anstatt aus der Auflösung des Schwefelmetalls die Menge des Schwefels direct zu finden, auch die Menge des alkalischen Metalls bestimmen und daraus den Schwefelgehalt berechnen. — Die Trennung des Schwefelbariums von schwefelsaurem Baryt kann schon durch blosses heisses luftfreies Wasser unter Luftabschluss geschehen. Da indessen das Schwefelbarium sich nicht unzersetzt in Wasser löst, sondern in Schwefelwasserstoff-Schwefelbarium und Barythydrat zerfällt, so muss das Auswaschen so lange fortgesetzt werden, bis auch das letztere vollständig entfernt ist. — Die Trennung

von schwefelsaurem Strontian und Schwefelstrontium wird ebenso bewerkstelligt.

Kann die Untersuchung des Gemenges des schwefelsauren Salzes mit Schwefelmetall nur mit einer wässerigen Lösung vorgenommen werden, so bestimmt man in einem Theile derselben die Menge des aufgelösten Schwefelmetalls durch Fällen mit Kupferchlorid oder essigsaurem Bleioxyd, wie oben gezeigt wurde; in dem andern Theile aber die Menge der Schwefelsäure durch Fällen mit Chlorbarium. Enthält die Auflösung ausserdem noch kohlensaures Alkali, so hat man den Niederschlag nach dem Filtriren und Auswaschen mit Chlorwasserstoffsäure zu behandeln. Mit dem schwefelsauren Baryt etwa mit niedergeschlagener Schwefel schadet nichts, da derselbe beim nachherigen Glühen verflüchtigt wird.

Trennung der Schwefelsäure von der selenigen Säure. Beide können in Auflösung neben einander nach Zusatz von Chlorwasserstoffsäure durch Chlorbarium getrennt werden, da der selenigsaure Baryt in der freien Säure gelöst bleibt. Aus dem Filtrate schlägt man die selenige Säure durch schwefligsaures Kali als Selen nieder.

Die Trennung der Schwefelsäure von der Selensäure beruht in manchen Fällen bloss darauf, die Selensäure zu seleniger Säure zu reduciren, indem man die concentrirte Auflösung beider Säuren oder deren Salze so lange vorsichtig mit Chlorwasserstoffsäure kocht, bis man keinen Geruch von Chlor mehr wahrnimmt, als Beweis dass die Reduction vollendet ist. Alsdann hat man die oben beschriebene Trennung der Schwefelsäure von seleniger Säure auszuführen. — Diese Reduction ist jedoch in manchen Fällen, namentlich wenn die Selensäure mit Basen verbunden ist, mit welchen sie in Säuren unlösliche Verbindungen bildet, sehr schwierig, wesshalb folgende von Berzelius vorgeschlagene und in allen Fällen anwendbare Methode vorzuziehen ist. Sind beide Säuren in Auflösung, so fällt man sie daraus durch Chlorbarium, nachdem man die Lösung nöthigenfalls vorher mit Wasser verdünnt hat; denn im verdünnten Zustande wirkt die Chlorwasserstoffsäure nicht reducirend auf die Selensäure. Hat man eine Auflösung der neutralen Salze beider Säuren, so verdünnt man dieselbe und fällt nach vorherigem Zusatze von verdünnter Chlorwasserstoffsäure mit Chlorbarium. Das Gemenge von selensaurem und schwefelsaurem Baryt wird nach dem Auswaschen und Trocknen schwach geglüht und gewogen. Hierauf erhitzt man eine abgewogene Menge des Gemisches in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas, wobei sich der selensaure Baryt unter Feuererscheinung zu Selenbarium reducirt, ohne dass sich jedoch das Ansehen der Masse wesentlich verändert. Wenn kein Wasser mehr gebildet wird, unterbricht man das Erhitzen und behandelt die Masse mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, welche das Selenbarium, unter Entwickelung von Selenwasserstoffgas, auflöst. Diese Operation muss wegen der Giftigkeit und heftigen Wirkung dieses Gases auf die Schleimhäute unter einem Rauchfange vorgenommen werden. Der zurückbleibende schwefelsaure Baryt wird dem Gewichte nach bestimmt. — Zur Controle kann man im Filtrate vom schwefelsauren Baryt den aufgelösten Baryt durch Schwefelsäure fällen, und aus dem Gewichte des resultirenden schwefelsauren Baryts die Menge der damit verbunden gewesenen Selensäure berechnen (Berzelius).

Die Unlöslichkeit des schwefelsauren Baryts in verdünnten Säuren

dient weiter zur Trennung der Schwefelsäure von den Halogensäuren, Chlorwasserstoff u. s. w., sowie von Borsäure, den Säuren des Arsens, des Phosphors und Salpetersäure u. a. m.

Die Trennung der Schwefelsäure von Chromsäure, Vanadinsäure und Molybdänsäure wird gleichfalls durch Chlorbarium ausgeführt. Die Chromsäure muss auf ähnliche Weise wie die Selensäure vorher zu Chromoxyd reducirt werden, indem man eine möglichst concentrirte Lösung beider Säuren resp. ihrer Salze nach einem hinlänglichen Zusatze von Chlorwasserstoffsäure vorsichtig bis zum Verschwinden des Chlorgeruchs kocht, oder noch besser, indem man geradezu die gepulverte feste Substanz mit starker Chlorwasserstoffsäure digerirt, bis die Chromsäure vollständig in Chromoxyd übergegangen ist. Nachdem letzteres durch Ammoniak ausgefällt ist, kann die Schwefelsäure durch Chlorbarium niedergeschlagen werden. Ein Zusatz von Alkohol zur Beschleunigung dieser Reduction muss vermieden werden, weil man in diesem Falle nicht sicher ist, dass die ganze Menge der Schwefelsäure durch Chlorbarium ausgefällt wird. — Bei der Trennung der Schwefelsäure von Vanadinsäure und Vanadinoxyd muss der erhaltene und gewogene schwefelsaure Baryt, da er in der Regel noch etwas Vanadinoxyd beigemengt enthält, mit zweifach-schwefelsaurem Kali geschmolzen werden. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser behandelt, der zurückbleibende schwefelsaure Baryt geglüht und abermals gewogen. Aus dem Verlust ergiebt sich die Menge des Vanadins, welche mit dem schwefelsauren Baryt niedergefallen war.

Die Trennung der Schwefelsäure vom Zinnoxyd geschieht am besten so, dass man aus der chlorwasserstoffsauren Lösung der Verbindung das Zinn durch Schwefelwasserstoffgas niederschlägt, und aus dem Filtrate vom Schwefelzinn die Schwefelsäure fällt.

II. Schweflige Säure.

Die Erkennung der schwefligen Säure im freien Zustande sowohl als auch in wässeriger Lösung oder in ihren Salzen bietet wegen ihres charakteristischen Geruches und der Leichtigkeit, womit dieselbe durch stärkere Säuren aus ihren Verbindungen ausgetrieben wird, keine besonderen Schwierigkeiten. Ausserdem erkennt man dieselbe noch an folgenden Reactionen. Eine Lösung von Chlorbarium oder Chlorcalcium wird durch wässerige schweflige Säure nur dann gefällt, wenn sich ein Theil derselben schon zu Schwefelsäure oxydirt hat; setzt man aber der Mischung beider Lösungen etwas Ammoniak hinzu, so entsteht sofort ein Niederschlag von schwefligsaurem Baryt oder Kalk, welcher sich in Chlorwasserstoffsäure leicht unter Entwickelung von schwefliger Säure löst. Essigsaures Bleioxyd fällt im Ueberschuss der schwefligen Säure unlösliches, in verdünnter Salpetersäure lösliches schwefligsaures Bleioxyd; beim Kochen aber bildet sich unlösliches schwefelsaures Bleioxyd. Quecksilberchlorid bewirkt in wässeriger schwefliger Säure in der Kälte keine Veränderung, oder es findet doch wenigstens erst nach sehr langer Zeit eine unbedeutende Abscheidung von Quecksilberchlorür statt. Dieser Niederschlag wird indessen durch Kochen in bedeutender Menge ausgeschieden, ohne dass dabei metallisches Quecksilber gebildet würde. Salpetersaures Queck-

silberoxydul erzeugt sogleich einen schwarzen Niederschlag, sowohl in den Auflösungen der schwefligen Säure, als auch der schwefligsauren Alkalien. Salpetersaures Silberoxyd fällt aus der wässerigen schwefligen Säure schwefligsaures Silberoxyd, unlöslich im Ueberschuss der Säure; wird der Niederschlag mit der Flüssigkeit gekocht, so scheidet sich reducirtes metallisches Silber aus. Das schwefligsaure Silberoxyd ist aber in einem Ueberschusse von schwefligsaurem Alkali vollkommen löslich. Ebenso wird auch aus Goldchloridlösung, und zwar schon in der Kälte, durch schweflige Säure metallisches Gold reducirt; schwefligsaure Alkalien bewirken diese Reduction selbst beim langen Kochen nicht.

Um sehr geringe Mengen von schwefliger Säure nachzuweisen, setzt man der zu prüfenden Lösung eine Auflösung von Zinnchlorür in Chlorwasserstoffsäure oder reine Chlorwasserstoffsäure und dann reine Krystalle von Zinnchlorür hinzu. Wenn man das Gefäss mit einer Glasplatte bedeckt, auf deren unterer Seite sich ein Stückchen Fliesspapier mit Bleizuckerlösung getränkt befindet, so wird dasselbe bei Gegenwart von schwefliger Säure oder einer der Polythionsäuren in Folge der Bildung von Schwefelwasserstoffgas geschwärzt (Wackenroder). Auch schon ohne die Anwendung des Bleipapiers lässt sich, wiewohl nicht so rasch und sicher, die Gegenwart des durch Zersetzung der schwefligen Säure gebildeten Schwefelwasserstoffs nachweisen, indem sich nach einiger Zeit die Lösung gelb, dann braun färbt, und nach längerer Zeit einen braunen Niederschlag von Schwefelzinn absetzt, oder der braune Niederschlag bildet eine Zone um die angewandten ganzen Krystalle des Zinnchlorürs (Pelletier und Girardin). Erhitzen befördert die Bildung des Niederschlages. Bei sehr geringen Mengen schwefliger Säure entsteht gar kein Niederschlag, oder er ist gelb (Zinnpersulfid, SnS_2). Hering [1]). Erhitzt man eine Flüssigkeit, in der die geringsten Spuren von schwefliger Säure enthalten sind, mit Zinnchlorür, Chlorwasserstoffsäure und einigen Tropfen Kupfervitriollösung, so entsteht augenblicklich ein schwarzer Niederschlag von Schwefelkupfer (Heintz) [2]).

Eine sehr schöne und sichere Reaction ist die von Persoz [3]) angegebene, wonach man Papierstreifen, welche mit Stärkekleister bestrichen sind, dem etwas Jodsäure oder jodsaures Kali zugesetzt ist, in einen Stöpselcylinder aufhängt. Die kleinste Spur von freier schwefliger Säure reducirt eine äquivalente Menge Jod aus der Jodsäure, wodurch dann die bekannte intensiv blaue Färbung hervorgerufen wird. Nach Schönbein [4]) wird ein mit Jodkaliumkleister bestrichener Papierstreifen, welcher durch Einwirkung einer chlorhaltigen Atmosphäre schwach gebläut ist, durch schweflige Säure wieder entfärbt.

Sehr geringe Mengen schwefliger Säure lassen sich in wässeriger Lösung auch dadurch nachweisen, dass beim Hinzubringen von reinem Zink und reiner verdünnter Schwefelsäure sich neben Wasserstoffgas auch Schwefelwasserstoffgas entwickelt.

Die quantitative Bestimmung der schwefligen Säure in ihren Salzen geschieht am besten in der Weise, dass man dieselben durch

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXIX, S. 90. — [2]) Pogg. Annal. Bd. LXVI, S. 160. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIV, S. 408. — [4]) Pogg. Annal. Bd. LXX, S. 88.

Oxydation in schwefelsaure Salze verwandelt, und aus der Menge der gefundenen Schwefelsäure die der schwefligen Säure berechnet. Das Oxydiren kann auf verschiedene Arten bewerkstelligt werden. Hat man eine concentrirte Lösung eines schwefligsauren Salzes, so digerirt man dieselbe längere Zeit bei mässiger Temperatur mit starker, am besten rauchender Salpetersäure, oder Königswasser, oder auch mit chlorsaurem Kali und Chlorwasserstoffsäure. Hierbei ist jedoch rathsam, um jedes Entweichen von Schwefligsäuregas zu vermeiden, die zu oxydirende Auflösung vor dem Zusatz jener Oxydationsmittel etwas zu erwärmen.

In einer verdünnten Auflösung eines schwefligsauren Salzes, oder wenn man schweflige Säure im freien Zustande in Lösung hat, bewirkt man die Oxydation durch einen Strom von Chlorgas, indem man die Lösung zuerst in der Kälte vollkommen damit sättigt, hierauf erwärmt und dann noch einige Zeit mit dem Einleiten des Chlors fortfährt. Die gebildete Schwefelsäure wird mit Chlorbarium in der oben beschriebenen Weise ausgefällt, und aus der gefundenen Menge derselben die der schwefligen Säure berechnet. Sind jedoch schon schwefelsaure Salze vorhanden, so kann man zur Bestimmung der schwefligen Säure mit Vortheil ein anderes Moment benutzen, indem man, nach Dulong, die Menge des zur Oxydation der schwefligen Säure in Schwefelsäure nöthigen Chlors bestimmt. Zu dem Ende sättigt man die sehr verdünnte Auflösung des Salzes mit einem Strome von Chlorgas, welches man vorher zur Befreiung von aller anhängenden Chlorwasserstoffsäure durch eine Waschflasche mit Wasser gehen lässt. Sobald die Flüssigkeit mit Chlor gesättigt ist, was man leicht an der gelblich grünen Farbe derselben erkennt, schüttelt man dieselbe bei gewöhnlicher Temperatur so lange mit metallischem Quecksilber, bis der Geruch nach Chlor vollständig verschwunden ist. Das überschüssige Quecksilber, sowie das entstandene Quecksilberchlorür werden abfiltrirt, und aus dem Filtrate die gebildete Chlorwasserstoffsäure durch salpetersaures Silberoxyd niedergeschlagen. Ein Aequivalent Chlorsilber entspricht alsdann einem Aequivalent in Schwefelsäure verwandelter schwefliger Säure.

Die schwefligsauren Salze können auch im trockenen Zustande mittelst rauchender Salpetersäure oxydirt werden; man bringt zu dem Ende in eine ziemlich geräumige, durch einen Glasstöpsel verschliessbare Flasche die zur Oxydation hinreichende Menge rauchender Salpetersäure, giebt hierzu eine abgewogene Menge der schwefligsauren Verbindung und verschliesst dann rasch. Ist die Basis nicht flüchtig und das gebildete Salz ein neutrales, so verwandelt man die ganze Masse durch Glühen in einer Platinschale in neutrales schwefelsaures Salz, und wägt als solches.

Auch durch Glühen mit Salpeter kann die Oxydation bewirkt werden; besser noch ist es, diesen mit seiner gleichen Menge kohlensauren Kalis oder Natrons zu mischen, weil dann die Operation im Platintiegel ausgeführt werden kann. Man schmilzt die gewogene und gepulverte schwefligsaure Verbindung in inniger Mengung mit der vier- bis fünffachen Menge salpetersauren Kalis, dem eine gleiche Menge kohlensauren Alkalis beigemischt ist, in einem Platintiegel über der Weingeistlampe. Die erkaltete Masse wird mit Wasser übergossen, worin sie sich auflöst, wenn nicht etwa Basen zugegen sind, welche mit Schwefelsäure unlösliche Salze bilden, und aus der mit Chlorwasser-

stoffsäure übersättigten Lösung die Schwefelsäure mittelst Chlorbarium ausgefällt. — Statt des Salpeters kann man sich auch des chlorsauren Kalis bedienen; man muss aber alsdann noch mehr kohlensaures Alkali hinzufügen, damit die Einwirkung nicht zu heftig wird.

Wenn neben der schwefligen Säure noch andere Säuren des Schwefels vorhanden sind, so ist die Methode von Fordos und Gélis auch zu empfehlen, die schweflige Säure im freien wie auch im gebundenen Zustande durch Jod zu bestimmen. Man versetzt die Flüssigkeit mit etwas kohlensaurer Magnesia, um die sich bildende Jodwasserstoffsäure zu binden, und sättigt dieselbe darauf vollständig mit einer genau bekannten Menge Jod, bis die Flüssigkeit eben anfängt gelb zu werden. Da diese Farbenveränderung sehr plötzlich und bestimmt eintritt, so ist ein Zusatz von Stärkelösung gar nicht einmal nöthig. Ein Aequivalent schweflige Säure bedarf zur Ueberführung in Schwefelsäure ein Aequivalent Jod. Sobald nun diese Oxydation, wobei sich Jodwasserstoffsäure bildet, vollständig stattgefunden hat, muss ein weiterer Zusatz von Jod, da dasselbe nicht mehr in Jodwasserstoffsäure verwandelt wird, der Lösung eine gelbe Farbe ertheilen, und man kann demnach aus der Menge des bis zum Eintreten der Farbenveränderung zugesetzten Jodes die Menge der schwefligen Säure leicht berechnen. Um das Jod in sehr kleinen Mengen zusetzen zu können, bereitet man sich eine titrirte alkoholische Lösung desselben, füllt damit eine Bürette bis zum Nullpunkte und liest nach dem ersten Erscheinen der Jodreaction die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter ab. Die Stärke der Jodlösung ist jedoch, wie von selbst einleuchtet, sehr veränderlich in Folge der raschen Verdampfung des Alkohols. Bunsen bedient sich desshalb statt derselben einer Lösung von Jod in concentrirter Jodkaliumlösung, und macht ferner darauf aufmerksam, dass die schweflige Säure nur dann genau durch Jod bestimmt werden kann, wenn ihre Menge in einer wässerigen Lösung 0,04 Proc. nicht übersteigt (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 918). Ist daher eine concentrirtere Säure zu untersuchen, so verdünnt man dieselbe in einem graduirten Maassgefässe soweit mit ausgekochtem und bei Luftabschluss erkaltetem Wasser, bis sie bei dem Gesammtvolumen P die nöthige Verdünnung erreicht hat. Von diesem sorgfältig gemischten Gesammtvolumen P werden p Volumtheile abgemessen, mit Stärkelösung versetzt, und die zur Oxydation nöthige Jodmenge at volumetrisch bestimmt. Alsdann ist die gesuchte in dem Volumen P enthaltene wasserfreie schweflige Säure:

$$x = \frac{P \cdot SO_2}{p I} at$$

Streng[1]) versetzt zur Titrirung der schwefligen Säure eine bekannte Menge der zu untersuchenden Substanz mit Chlorwasserstoffsäure, Stärke und Jodkaliumlösung, und fügt solange eine titrirte Lösung von zweifach-chromsaurem Kali hinzu, bis eine Bläuung eintritt. Bezeichnet man mit C die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter der Chromsalzlösung, mit c den Gehalt an festem Chromsalz in 1 Cubikcentimeter der Lösung, ferner mit A die angewandte Menge der die

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCII, S. 411.

schweflige Säure enthaltenden Substanz, und mit x die gesuchte Menge der wasserfreien schwefligen Säure in Procenten, so ist:

$$x = \frac{3\,SO_2 \,.\, c \,.\, C \,.\, 100}{(KO \,.\, 2\,CrO_3) \,.\, A}$$

Die Trennung der schwefligen Säure von anderen Säuren wird so bewerkstelligt, dass man erstere auf die eine oder andere Art in Schwefelsäure überführt. Die Trennung der schwefligen Säure von der Schwefelsäure bietet auch keine Schwierigkeit, da erstere aus einer chlorwasserstoffsauren Lösung durch Chlorbarium nicht gefällt wird. Man theilt die zu untersuchende Substanz in zwei Theile, oxydirt in dem einen Theile die schweflige Säure vollständig zu Schwefelsäure und bestimmt die ganze Menge derselben durch Fällen mit Chlorbarium. Den andern Theil versetzt man erst nach dem Uebersättigen mittelst Chlorwasserstoffsäure mit Chlorbarium, so dass nur die in der Substanz enthaltene Schwefelsäure niedergeschlagen wird, bestimmt die Menge derselben, und berechnet die schweflige Säure aus dem Ueberschusse der Gesammtmenge der Schwefelsäure, welche durch die Untersuchung des ersten Theils erhalten wurde. Es versteht sich von selbst, dass bei dieser zweiten Bestimmung jeder Luftzutritt sorgfältig zu vermeiden ist, um nicht einen Theil der freien schwefligen Säure zu oxydiren.

Man kann auch recht gut die vorhin (S. 666) beschriebene Methode von Dulong zur Oxydation der vorhandenen schwefligen Säure anwenden, indem man die Lösung mit reinem Chlorgase sättigt, nach Entfernung des überschüssigen Chlors mit salpetersaurem Baryt die gesammte Menge der Schwefelsäure ausfällt und darauf durch Silberlösung die Chlorwasserstoffsäure entfernt. Für ein Aequivalent Chlorsilber berechnet man alsdann ein Aequivalent schweflige Säure und zieht, um die Menge der Schwefelsäure zu finden, von der Gesammtmenge derselben die der gefundenen schwefligen Säure entsprechende Menge Schwefelsäure ab.

Aus Gasgemengen entfernt man das Schwefligsäuregas durch Bleisuperoxyd oder Braunstein, indem man entweder, wie bei der Elementaranalyse schwefelhaltiger organischer Körper, das schwefligsäurehaltige Gas durch eine mit Bleisuperoxyd gefüllte Röhre leitet, oder indem man in das durch Quecksilber abgesperrte Gasgemenge eine an einem Platindrahte befestigte Kugel von Braunstein oder Bleisuperoxyd bringt, wie sie von Bunsen für die Gasanalysen bereitet sind. Nach Persoz lässt sich die schweflige Säure aus Gasgemengen auch vollständig durch Stärkekleister, welchem jodsaures Kali beigemengt ist, entfernen.

III. Unterschwefelsäure.

Die Unterschwefelsäure kann in ihren Salzen leicht daran erkannt werden, dass dieselben, in einer an dem einen Ende zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt, einen starken Geruch nach schwefliger Säure entwickeln, während in der Röhre neutrales schwefelsaures Salz zurückbleibt. Ebenso werden sie in ihren Auflösungen beim Erhitzen mit Säuren in schwefelsaure Salze und freie schweflige Säure zerlegt. —

Zur quantitativen Bestimmung der Unterschwefelsäure in ihren Salzen oxydirt man dieselbe durch rauchende Salpetersäure, verdünnt

mit Wasser und berechnet aus der gefundenen Schwefelsäure ($S_2 O_6$) die Menge der Unterschwefelsäure ($S_2 O_5$). — Diese Oxydation kann auch durch Schmelzen mit Salpeter oder chlorsaurem Kali in einem Platintiegel bewirkt werden. — Man kann auch eine gewogene Menge des unterschwefelsauren Salzes glühen und das Gewicht des rückständigen neutralen schwefelsauren Salzes bestimmen. Der darin enthaltene Schwefel beträgt die Hälfte des in Form von Unterschwefelsäure in der Verbindung enthaltenen Schwefels.

Trennung derselben von der Schwefelsäure. Sind beide im freien Zustande neben einander in einer Flüssigkeit enthalten, so bestimmt man die Menge einer jeden Säure am besten dadurch, dass man die Flüssigkeit mit überschüssiger Barythydratlösung versetzt, und aus dem Gewichte des so erhaltenen schwefelsauren Baryts die Menge der darin befindlichen Schwefelsäure berechnet. Wegen der bei dem Filtriren leicht stattfindenden Bildung von kohlensaurem Baryt digerirt man den ausgewaschenen schwefelsauren Baryt mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure und wäscht nochmals aus, dieses letzte Waschwasser wird weggeschüttet. Durch das Filtrat von dem ungereinigten schwefelsauren Baryt leitet man einen Strom von Kohlensäure, damit aller freie Baryt in kohlensauren Baryt übergeführt wird, dampft das Ganze im Wasserbade vorsichtig zur Trockne ein und behandelt den trockenen Rückstand mit Wasser, welches den unterschwefelsauren Baryt auflöst, den kohlensauren Baryt aber ungelöst zurücklässt. Aus dem Filtrate fällt man mittelst Schwefelsäure den Baryt und berechnet aus dem gewogenen schwefelsauren Baryt die Menge der Unterschwefelsäure. — Sind beide Säuren an Basen gebunden, so nimmt man am besten zwei verschiedene Mengen der Verbindung in Untersuchung. In der einen bestimmt man auf gewöhnliche Weise die Menge der Schwefelsäure; in dem anderen Theile oxydirt man auf die eine oder andere Weise die Unterschwefelsäure zu Schwefelsäure. Es ergiebt sich alsdann aus dem Unterschiede der beiden Mengen von Schwefelsäure, die in den beiden Versuchen erhalten wurden, die Menge derjenigen Schwefelsäure, welche durch Oxydation der Unterschwefelsäure entstanden ist.

IV. Unterschweflige Säure.

Die unterschwefligsauren Alkalien sind in Wasser löslich, nur das Barytsalz ist schwer löslich; die in Wasser nicht löslichen Hyposulfite der schweren Metalle lösen sich meist in überschüssigem unterschwefligsaurem Alkali, damit lösliche Doppelsalze bildend. Beim Glühen für sich geben die unterschwefligsauren Salze Wasser, Schwefel und Schwefelwasserstoff neben schwefelsaurem Metalloxyd; mit Wasser gekocht geben die Hyposulfite der Alkalien schwefelsaures Metalloxyd und Schwefelwasserstoffgas. Viele unterschwefligsauren Salze zerfallen schon für sich leicht in freie Schwefelsäure und Schwefelmetalle.

Man erkennt die unterschweflige Säure in den Lösungen ihrer Salze daran, dass sie durch andere Säuren aus den Salzen abgeschieden rasch zerfällt in schweflige Säure und Schwefel. Salpetersaures Silberoxyd erzeugt in den unterschwefligsauren Alkalien einen anfangs weissen Niederschlag, welcher sich sehr bald, besonders beim Erwärmen, gelblich, braun und endlich schwarz färbt, wenn die ganze Menge

des aus unterschwefligsaurem Silberoxyd bestehenden Niederschlages in Schwefelsilber verwandelt ist. Hat man zu einer grossen Menge des Silbersalzes nur sehr wenig unterschwefliges Natron gegeben, so wird der Niederschlag auch nach langer Zeit nur braun; wendet man hingegen das unterschwefligsaure Salz in bedeutendem Ueberschusse an, so wird der Niederschlag von unterschwefligsaurem Silberoxyd, wenn er sich noch nicht zersetzt hat, vollkommen aufgelöst, unter Bildung eines Doppelsalzes. Die Lösung des letzteren besitzt einen süssen Geschmack und erleidet selbst nach längerem Kochen keine Zersetzung. Durch eine Säure wird dieselbe jedoch zersetzt. Chlorwasserstoffsäure scheidet aus der Lösung der Doppelverbindung kein Chlorsilber ab; dieselbe bleibt anfangs ganz klar, allmälig aber erfolgt die Veränderung wie durch andere Säuren. Jodsilber ist etwas schwerer löslich in unterschwefligsaurem Natron als Chlorsilber. Durch dieses Verhalten der unterschwefligsauren Salze gegen Silberlösung können stets die geringsten Spuren derselben entdeckt werden. — Salpetersaures Quecksilberoxydul bewirkt sogleich einen schwarzen Niederschlag von Quecksilbersulfür. — Setzt man Quecksilberchloridlösung in grossem Ueberschusse zu der Lösung eines unterschwefligsauren Salzes, so entsteht ein weisser, lange in der Flüssigkeit suspendirt bleibender Niederschlag, bestehend aus einer Doppelverbindung von Schwefelquecksilber mit Quecksilberchlorid, welcher sich beim Kochen nicht verändert. Hat man dagegen einen Ueberschuss des unterschwefligsauren Salzes angewendet, so erhält man einen weissen Niederschlag von unterschwefligsaurem Quecksilberoxyd, welcher allmälig gelb, braun und endlich schwarz wird, in Folge der Bildung von Schwefelquecksilber. In noch grösserem Ueberschusse des unterschwefligsauren Salzes löst sich der entstandene Niederschlag von unterschwefligsaurem Quecksilberoxyd wieder auf; diese Lösung lässt beim Kochen schwarzes Schwefelquecksilber fallen. — Quecksilbercyanid bewirkt keinen Niederschlag; dagegen nimmt die Flüssigkeit beim Zusammenbringen beider Salze eine stark alkalische Reaction an. Erhitzt man jedoch die Flüssigkeit zum Kochen, und fügt einige Tropfen Säure hinzu, so erhält man einen Niederschlag, der häufig anfangs gelb ist, durch längeres Kochen aber schwarz wird. — Die Auflösung eines Kupferoxydsalzes oder des Kupferchlorids bewirkt anfangs keine Fällung, dagegen entfärbt sich die Flüssigkeit durch die Reduction des Oxydes zu Oxydul, nach längerem Stehen zeigt sich ein gelber krystallinischer Niederschlag; aus der Kupferchloridlösung fällt Kupferchlorür. Beim Kochen der gemischten Flüssigkeit bildet sich sehr bald ein schwarzer Niederschlag von Schwefelkupfer. — Essigsaures Bleioxyd erzeugt in der Kälte einen weissen Niederschlag von unterschwefligsaurem Bleioxyd, welcher sich nach längerem Kochen in Schwefelblei verwandelt. Das unterschwefligsaure Bleioxyd löst sich in einem grossen Ueberschusse des unterschwefligsauren Alkalis wieder auf. Aus dieser Lösung scheidet sich beim Kochen kein Schwefelblei ab; auch kann das Blei durch Zusatz eines schwefelsauren Salzes nicht darin nachgewiesen werden. — Neutrales Zinnchlorür bewirkt nach einiger Zeit einen braunen (nach Vohl einen gelben) Niederschlag von Schwefelzinn. Diese Reaction ist so empfindlich, dass man die geringsten Spuren von unterschwefliger Säure vermittelst derselben entdecken kann. Wird Zinnchlorür mit unterschwefligsaurem Natron bei Gegenwart von freier

Chlorwasserstoffsäure zusammengebracht, so tritt eine reichliche Ausscheidung von Schwefel neben Entwickelung von schwefliger Säure ein, ohne dass eine Spur von Zinn gefällt wird (Vohl). — Chlorbarium fällt weissen unterschwefligsauren Baryt, welcher in vielem, besonders kochendem Wasser löslich ist. — Strontiansalze erzeugen keine Niederschläge. — Befindet sich neben dem unterschwefligsauren Salze gleichzeitig ein Schwefelmetall in Auflösung, was namentlich dann der Fall ist, wenn man Schwefel in den Hydraten der Alkalien aufgelöst hat, so muss man beide durch Alkohol von einander trennen, welcher das Schwefelmetall auflöst, während das unterschwefligsaure Salz darin unlöslich ist. Sind jedoch die wässerigen Lösungen sehr verdünnt, so zersetzt man das Schwefelmetall durch essigsaures oder salpetersaures Zinkoxyd und kann alsdann in dem Filtrate vom Schwefelzink die unterschweflige Säure leicht entdecken.

Zur quantitativen Bestimmung der unterschwefligen Säure in ihren Salzen kann man die trockene Verbindung durch Königswasser oder durch chlorsaures Kali und Chlorwasserstoffsäure vorsichtig oxydiren, die Masse mit Wasser verdünnen und den etwa abgeschiedenen Schwefel auf einem gewogenen Filter für sich bestimmen, während der übrige grössere Theil des Schwefels in Form von Schwefelsäure in dem Filtrate enthalten ist und auf die bekannte Weise bestimmt wird. — Weit sicherer vermischt man die Auflösung einer gewogenen Menge des unterschwefligsauren Salzes mit einer verdünnten Auflösung von neutralem salpetersaurem Silberoxyd im Ueberschusse und erwärmt das Ganze. Hierbei erleidet die unterschweflige Säure eine derartige Zersetzung, dass die Hälfte ihres Schwefelgehaltes sich durch den ganzen Sauerstoffgehalt der Säure und den des zersetzten Silberoxyds in Schwefelsäure verwandelt und als schwefelsaures Silberoxyd in Lösung bleibt, während sich die andere Hälfte des Schwefels in Form von Schwefelsilber abscheidet. Nach dem Filtriren und Auswaschen des Niederschlages mit heissem Wasser bestimmt man in dem Filtrate die Schwefelsäure durch eine Auflösung von salpetersaurem Baryt, welcher ganz frei von Chlorbarium sein muss, und kann aus der Menge der gefundenen Schwefelsäure die der unterschwefligen Säure berechnen, da die entstandene Schwefelsäure genau die Hälfte des Schwefels der ganzen Menge der unterschwefligen Säure enthält.

Trennung der unterschwefligsauren Salze von Schwefelmetallen und schwefelsauren Salzen. Hat man ein unterschwefligsaures Salz gleichzeitig neben Schwefelmetall in Lösung, wie dies bei manchen Darstellungsweisen der ersteren stets der Fall ist, so bringt man die Flüssigkeit in eine durch einen Glasstöpsel luftdicht verschliessbare Flasche und vermischt sie darin mit einer Lösung von neutralem salpetersaurem oder essigsaurem Zinkoxyd. Nachdem sich das hierbei gefällte Schwefelzink vollständig abgesetzt hat, filtrirt man sogleich ab und wäscht den Niederschlag mit wenig Wasser aus, wobei man den Niederschlag möglichst vor dem Zutritte der Luft schützen muss. Hierauf wird derselbe durch rauchende Salpetersäure, oder Königswasser, oder durch chlorsaures Kali und Chlorwasserstoffsäure oxydirt und aus der Menge der entstandenen Schwefelsäure die des Schwefels im aufgelösten Schwefelmetall berechnet. In dem Filtrate vom Schwefelzink bestimmt man durch eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, wie bereits oben angegeben wurde, die Menge der unterschwefligen Säure. Die Menge

des Alkalis bestimmt man in dem Filtrate des Schwefelsilbers oder noch besser in einer neuen abgewogenen Menge der Verbindung. — Man kann auch die ursprüngliche Lösung der beiden Verbindungen unmittelbar mit überschüssigem salpetersaurem Silberoxyd erwärmen. Die in der gebildeten Schwefelsäure enthaltene Menge Schwefel ist dann stets die Hälfte derjenigen Quantität Schwefel, welche in Form von unterschwefliger Säure vorhanden war. Oxydirt man hierauf das erhaltene Schwefelsilber vermittelst rauchender chlorfreier Salpetersäure, verdünnt die Masse hinreichend mit Wasser und fällt mit reinem salpetersaurem Baryt, so lässt sich aus der Menge der gefundenen Schwefelsäure diejenige Schwefelsäure berechnen, welche in Form von Schwefelmetall in der Verbindung enthalten war. Man zieht nämlich von dem zuerst gefundenen schwefelsauren Baryt eine gleich grosse Menge ab, wie man früher erhalten und aus welcher man die Menge der unterschwefligen Säure berechnet hat, worauf der in dem übrig bleibenden schwefelsauren Baryt enthaltene Schwefel die Menge des als Schwefelmetall vorhanden gewesenen Schwefels angiebt. — Hat man die in Rede stehenden Verbindungen in fester Form oder wenigstens in sehr concentrirter wässeriger Lösung, so trennt man sie durch starken Alkohol, welcher das Schwefelmetall auflöst, während das unterschwefligsaure Salz in Gestalt von feinen Krystallnadeln oder als eine ölartige, schwere, concentrirte wässerige Auflösung zurückbleibt. Man trennt es von der alkoholischen Lösung des Schwefelmetalles und süsst mit starkem Alkohol aus. In jener bestimmt man die Menge des Schwefelmetalles; das unterschwefligsaure Salz wird nach der bereits oben beschriebenen Methode bestimmt.

Um in einem Gemenge von unterschwefligsaurem und schwefelsaurem Salze die Säuren zu bestimmen, zersetzt man die Lösung wiederum mit salpetersaurem Silberoxyd. Der in dem Schwefelsilber enthaltene Schwefel beträgt die Hälfte der ganzen, in Form von unterschwefliger Säure vorhandenen Schwefelmenge. Das Filtrat des Schwefelsilbers enthält einmal die Schwefelsäure des ursprünglich vorhandenen schwefelsauren Salzes, sodann aber auch die durch Zersetzung der unterschwefligen Säure neu gebildete Schwefelsäure. Man braucht also nur von der Gesammtmenge der in dem Filtrate gefundenen Schwefelsäure die durch Zersetzung der unterschwefligen Säure entstandene, deren Schwefelgehalt eben so gross ist, wie der im erhaltenen Schwefelsilber, abzuziehen, um die Menge der Schwefelsäure zu finden, welche in der Verbindung als schwefelsaures Salz enthalten war.

V. Trithionsäure, Tetrathionsäure und Pentathionsäure.

Das qualitative Verhalten dieser drei Säuren ist bereits bei den betreffenden Salzen (S. 627 u. folgd.) angegeben. Sie lassen sich nur schwierig mit Bestimmtheit durch Reagentien von einander unterscheiden, da sie alle ein sehr ähnliches Verhalten zeigen und sich äusserst leicht zersetzen; bestimmt kann nur die quantitative Analyse in dieser Beziehung eine Entscheidung geben. Um die Zusammensetzung dieser Säuren in ihren Salzen zu finden, muss man das zu untersuchende Material in zwei Theile theilen. In dem einen Theile bestimmt man die Menge der feuerbeständigen Base so wie der durch Oxydation der betreffenden Säure entstehenden Schwefelsäure. Stehen hinreichende Quantitäten

der Verbindung zu Gebot, so ist es rathsam, einen Theil bloss zur Bestimmung der Base zu verwenden. Ist diese ein Alkali, so oxydirt man das Salz und verwandelt die oxydirte Masse durch Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak in neutrales schwefelsaures Alkali, im anderen Theile bestimmt man die Menge der durch Oxydation entstandenen Schwefelsäure und erfährt dadurch die Menge des Schwefels der in Untersuchung befindlichen Säure.

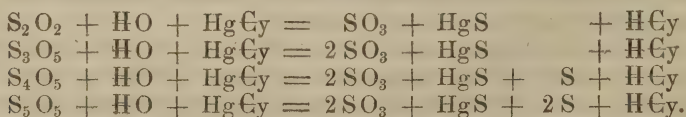
In einem anderen Theile des Salzes muss die Menge des mit dem Schwefel in der Säure verbundenen Sauerstoffs bestimmt werden. Nach Langlois verwandelt man die Säure des Schwefels durch Chlorgas in Schwefelsäure und bestimmt die dazu erforderliche Menge Chlor. Auf je 1 Aeq. des aufgenommenen Sauerstoffes ist 1 Aeq. Chlor erforderlich. Zu dem Zwecke leitet man durch die Auflösung einer gewogenen Menge des zu untersuchenden Salzes so lange gewaschenes Chlorgas, bis die Flüssigkeit damit gesättigt ist und eine grünlich gelbe Farbe angenommen hat, schüttelt hierauf mit metallischem Quecksilber bis zum Verschwinden des Geruchs nach freiem Chlor und filtrirt. Aus dem Filtrate schlägt man alsdann durch salpetersaures Silberoxyd die entstandene Chlorwasserstoffsäure nieder und bestimmt das Gewicht des erhaltenen Chlorsilbers. Dieses Verfahren ist jedoch, nach Kessler, bei der Pentathionsäure nicht anwendbar, weil sich beim Einleiten des Chlorgases stets Schwefelwasserstoffgas in beträchtlicher Menge entwickelt und ausserdem eine Abscheidung von Schwefel stattfindet, welcher erst abfiltrirt werden muss, ehe man das überschüssige Chlor durch Schütteln mit Quecksilber in Quecksilberchlorür überführen kann.

Kessler hat daher zur Bestimmung des Sauerstoffs in diesen drei Säuren eine andere Methode in Anwendung gebracht, welche sich zugleich auch mit einigen Abänderungen auf die unterschweflige Säure anwenden lässt. Diese Methode gründet sich auf die Eigenschaft der Polythionsäuren, von manchen Metallsalzen, namentlich von denen des Kupferoxyds, Silberoxyds und Quecksilberoxyds, beim Kochen so zerlegt zu werden, dass weder schweflige Säure noch Unterschwefelsäure, sondern nur Schwefelsäure, Schwefelmetall und in manchen Fällen auch freier Schwefel entstehen. Bestimmt man nun die in der Lösung enthaltene Menge der Schwefelsäure und die in dem Niederschlage enthaltene Quantität von Metall und Schwefel einzeln, so sind damit drei Elemente zur Berechnung des Schwefels und des Sauerstoffs der ursprünglichen Polythionsäure gegeben. Da es für die Berechnung ganz gleichgültig ist, in welchen Aequivalentverhältnissen Metall und Schwefel in dem Niederschlage enthalten sind, so kann man das erstere, insofern es aus dem Oxyde entstanden ist, als reducirt betrachten, und annehmen, der ursprünglich mit demselben verbunden gewesene Sauerstoff sei dazu verwendet worden, einen Theil der Polythionsäure in Schwefelsäure zu oxydiren, während sich der andere Theil derselben in Schwefel und Schwefelsäure zerlegt habe. Man erhält also unmittelbar den Sauerstoff der Polythionsäure, wenn man eine dem gefundenen Metalle äquivalente Menge Sauerstoff von der Sauerstoffmenge der in der Lösung gefundenen Schwefelsäure abzieht.

Zu dieser Bestimmung eignet sich, nach Kessler, das Quecksilbercyanid am besten. Die Zerlegung der Trithion-, Tetrathion- und Pentathionsäure und ihrer Salze geht sehr rasch und vollständig von Statten,

wenn man dieselbe in einem kleinen, langhalsigen Kolben mit der hinreichenden Menge von Quecksilbercyanidlösung kocht, bis der anfangs gelbe Niederschlag schwarz, und die darüberstehende Flüssigkeit klar geworden ist. Es findet hierbei eine Entwickelung von Cyanwasserstoff, niemals aber die Bildung von Schwefelwasserstoff statt. Die unterschwefligsauren Salze, besonders die der Alkalien werden durch Kochen mit Cyanquecksilber nur langsam und höchst unvollständig zerlegt. Ihre Zerlegung in gleiche Aequivalente Schwefelquecksilber und Schwefelsäure wird jedoch auf folgende Weise vollständig bewerkstelligt: Man giebt zu der mit Cyanquecksilber versetzten Lösung des unterschwefligsauren Salzes einen Tropfen Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht, wodurch ein gelber Niederschlag entsteht. Hierauf kocht man, bis derselbe schwarz geworden ist, lässt erkalten, setzt abermals einen Tropfen Salpetersäure hinzu, kocht und fährt auf diese Weise so lange fort, bis auf Zusatz von Salpetersäure kein gelber Niederschlag mehr entsteht. Da die Aequivalente von schwefelsaurem Baryt (116,5) und Schwefelquecksilber (116) nahezu gleich sind, so ersieht man aus der Analyse sogleich, ob die Zersetzung richtig geleitet ist. Bei Anwendung von Essigsäure anstatt Salpetersäure erhält man auch bei einem grossen Ueberschusse derselben etwa 4 Proc. Schwefelquecksilber zuviel und 2 Proc. schwefelsauren Baryt zu wenig. Setzt man grössere Mengen von Salpetersäure auf einmal hinzu, so erhält man zu wenig Schwefelquecksilber und zu viel schwefelsauren Baryt.

Da der bei der Tetrathion- und Pentathionsäure durch Kochen mit Cyanquecksilber erhaltene schwarze Niederschlag noch freien Schwefel enthält, so muss man in demselben die Menge des Schwefels und des Quecksilbers noch besonders bestimmen. Zu diesem Ende sammelt man den Niederschlag auf einem gewogenen Filter, trocknet denselben zuerst bei gelinder Wärme, dann in Vacuum über concentrirter Schwefelsäure, bis das Gewicht constant bleibt, übergiesst ihn alsdann sammt dem Filter in einem Kolben mit concentrirter Salpetersäure und erwärmt, bis das Filtrum zerstört ist. Hierauf giebt man Chlorwasserstoffsäure bis zur erfolgten Auflösung des Schwefelquecksilbers und endlich etwas chlorsaures Kali bis zur vollständigen Oxydation des Schwefels hinzu, und bestimmt die Menge der gebildeten Schwefelsäure. Zieht man die hieraus berechnete Schwefelmenge von dem Gesammtgewichte des schwarzen Niederschlages ab, so erhält man die Menge des darin enthaltenen Quecksilbers. — Die Mengen des in der Schwefelsäure und des in dem schwarzen Niederschlage enthaltenen Schwefels müssen sich verhalten bei der unterschwefligen Säure wie 1 : 1, bei der Trithionsäure wie 2 : 1, bei der Tetrathionsäure wie 2 : 2, bei der Pentathionsäure wie 2 : 3, während der in der Schwefelsäure enthaltene Sauerstoff in den letzten drei Fällen das Sechsfache des dem Quecksilber entsprechenden Sauerstoffs beträgt. Es entstehen immer 2 Aeq. Schwefelsäure, 1 Aeq. Schwefelquecksilber, und der noch etwa vorhandene übrige Schwefel scheidet sich als solcher aus. Folgendes Schema veranschaulicht diese Vorgänge:



$$S_2O_2 + HO + HgCy = SO_3 + HgS + HCy$$
$$S_3O_5 + HO + HgCy = 2\,SO_3 + HgS + HCy$$
$$S_4O_5 + HO + HgCy = 2\,SO_3 + HgS + S + HCy$$
$$S_5O_5 + HO + HgCy = 2\,SO_3 + HgS + 2\,S + HCy.$$

Bestimmung der Schwefelsäuren, wenn mehrere derselben zusammen vorkommen. Wenn in einer Flüssigkeit ein schwefelsaures, schwefligsaures, unterschwefligsaures, unterschwefelsaures und tetrathionsaures oder statt dessen ein trithionsaures Salz enthalten sind, so kann man zur Bestimmung der einzelnen Säuren den von Fordos und Gélis angegebenen Gang der Untersuchung einschlagen. Derselbe beruht auf der verschiedenen Einwirkung des Chlors und des Jods auf diese Säuren. Schwefelsäure, sowie Unterschwefelsäure in kalter wässeriger Lösung werden von beiden nicht verändert. Dagegen wird die schweflige Säure augenblicklich in Schwefelsäure verwandelt, indem für jedes Aequivalent der gebildeten Schwefelsäure 1 Aeq. Chlor oder Jod absorbirt und 1 Aeq. Chlorwasserstoff- oder Jodwasserstoffsäure erzeugt wird. Bei der Behandlung eines unterschwefligsauren Salzes mit Chlorgas ist die Einwirkung je nach dem Grade der Concentration der Flüssigkeit verschieden. Ist dieselbe sehr concentrirt, so entstehen Schwefelsäure und schweflige Säure; ausserdem scheidet sich aber auch Schwefel aus, der zum Theil in Chlorschwefel verwandelt wird. Selbst in einer verdünnten Lösung findet immer eine Ausscheidung von Schwefel statt, und es erfordert ein sehr lange fortgesetztes Durchleiten des Chlors, um denselben vollständig aufzulösen. Trithionsaure und tetrathionsaure Salze werden in sehr verdünnter Lösung vollständig in schwefelsaure Salze verwandelt. Das Jod ist ohne alle Einwirkung auf unterschwefelsaure Salze; die unterschwefligsauren Salze dagegen absorbiren auf je 2 Aeq. 1 Aeq. Jod unter Bildung eines tetrathionsauren Salzes $2\,(NaO\,.\,S_2O_2) + I = NaO\,.\,S_4O_5 + NaI$), ohne dass dabei Schwefelsäure, noch schweflige Säure gebildet, noch auch Schwefel abgeschieden wird.

Die zu untersuchende Lösung der genannten Salze theilt man in vier Theile. Der erste dient zur Bestimmung der Schwefelsäure durch Fällung mit Chlorbarium; der gefällte schwefelsaure Baryt muss möglichst bei Luftabschluss zuerst mit einer grossen Menge kochenden Wassers ausgewaschen werden, um den gleichzeitig mit niedergeschlagenen schwer löslichen unterschwefligsauren Baryt aufzulösen, und darauf mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, um den schwefligsauren Baryt zu zersetzen. Hierauf wäscht man abermals mit Wasser aus und bestimmt das Gewicht des schwefelsauren Baryts.

In dem zweiten Theile bestimmt man die Menge der unterschwefligen und schwefligen Säure. Zu dem Ende versetzt man die Flüssigkeit mit kohlensaurer Magnesia, um einem Verluste an schwefliger Säure vorzubeugen, denn wenn durch das nachher zugesetzte Jod das schwefligsaure Salz in schwefelsaures verwandelt wird, so bildet sich gleichzeitig Jodwasserstoffsäure, welche im Augenblicke ihres Entstehens auf den noch unoxydirten Theil des schwefligsauren Salzes einwirken und die Entwickelung von schwefliger Säure veranlassen würde; durch die Gegenwart der kohlensauren Magnesia wird dieses jedoch verhindert, da sie kein Jod absorbirt und von der freiwerdenden Jodwasserstoffsäure leichter zersetzt wird als das schwefligsaure Salz. Hierauf sättigt man die Flüssigkeit genau mit einer titrirten alkoholischen Jodlösung oder auch durch allmäligen Zusatz kleiner Stücke Jod welche man aus einem Gläschen nimmt, dessen Gewicht vorher genau bestimmt war. Sobald die Flüssigkeit anfängt gelb zu werden, hört man mit dem Zusetzen des Jods auf, bemerkt ge-

nau die Menge des verbrauchten Jod, und bestimmt das Gewicht der gebildeten Schwefelsäure. Zieht man nun von dem Gewichte des so erhaltenen schwefelsauren Baryts das Gewicht des bei der Untersuchung des ersten Theiles erhaltenen schwefelsauren Baryts ab, so ist die in dem Reste enthaltene Schwefelsäure der vorhanden gewesenen schwefligen Säure entsprechend. Bei einem Vergleiche der Menge des verbrauchten Jods mit der Quantität der erhaltenen Schwefelsäure findet man durch einfache Berechnung, wieviel schweflige und wieviel unterschweflige Säure vorhanden war. Denn wenn nicht auf je 1 Aeq. Jod 1 Aeq. Schwefelsäure gebildet ist, sondern mehr Jod erforderlich war, so ist dieser Ueberschuss zur Verwandlung der unterschwefligen Säure in Tetrathionsäure verbraucht worden. Hierbei entspricht aber 1 Aeq. Jod 2 Aeq. der in der Flüssigkeit enthalten gewesenen unterschwefligen Säure.

Der dritte Theil dient zur Bestimmung der Trithionsäure oder der Tetrathionsäure. Das Verfahren bleibt für beide Säuren dasselbe, allein man erhält niemals sicheren Aufschluss darüber, ob die eine oder andere dieser Säuren zugegen ist, weil man zwar die Menge des in den Säuren enthaltenen Schwefels, nicht aber die damit verbundene Sauerstoffmenge erfährt. Wie der zweite Theil wird auch dieser mit Jod gesättigt, ohne indessen die Menge des verbrauchten Jods zu bestimmen. In Folge der Einwirkung desselben geht das schwefligsaure Salz in Schwefelsäuresalz und das unterschwefligsaure in tetrathionsaures Salz über. Nachdem die Flüssigkeit mit ihrem hundertfachen Gewichte Wasser verdünnt worden ist, verwandelt man das tetrathionsaure Salz durch einen Strom von Chlorgas in schwefelsaures Salz, wobei etwa vorhandenes unterschwefelsaures Salz unverändert bleibt. Das Gewicht des jetzt durch Fällung erhaltenen schwefelsauren Baryts enthält also den Schwefel des schwefelsauren, des schwefligsauren, des unterschwefligsauren und des tetrathion- oder trithionsauren Salzes. Was der Niederschlag demnach mehr wiegt, als bei der Untersuchung des zweiten Theiles, zeigt die Menge der durch Oxydation der Tetrathion- resp. Trithionsäure entstandenen Schwefelsäure an. Das Auswaschen des letzten schwefelsauren Barytniederschlages muss sorgfältig und mit kochendem Wasser lange fortgesetzt werden, um den bei der Einwirkung des Chlors entstandenen schwerlöslichen jodsauren Baryt vollständig zu entfernen.

Der vierte Theil endlich, worin noch die etwa vorhandene Unterschwefelsäure zu bestimmen ist, wird mit einem Zusatze von Kali- oder Natronhydrat abgedampft, die trockene Masse mit rauchender Salpetersäure oder chlorsaurem Kali und Chlorwasserstoffsäure behandelt bis zur völligen Oxydation alles Schwefels in Schwefelsäure, und letztere durch Chlorbarium niedergeschlagen. Was der erhaltene schwefelsaure Baryt mehr wiegt als der bei der Untersuchung des dritten Theiles gefundene, verdankt seine Entstehung der Unterschwefelsäure. *Gr.*

Schwefelsäure, flüchtige, syn. schweflige Säure.

Schwefelsäure, phlogistisirte, phlogistisirtes Vitriolöl syn. mit schwefliger Säure.

Schwefelsäure, unvollkommene, syn. schweflige Säure.

Schwefelsäure, vollkommene, wird die gewöhnliche Schwefelsäure zum Unterschied von der unvollkommenen (der schwefligen Säure) genannt.

Schwefelsalz, Stahl's, *Sal sulphuratum Stahlii* wurde das von Stahl entdeckte schwefligsaure Kali genannt.

Schwefelsalze, Sulfosalze, nach Berzelius die Verbindungen eines basischen Sulfurets mit einem negativen Sulfid (s. Salz, S. 207).

Schwefelsalzsäure, syn. des Schwefelchlorürs, $S_2 Cl$.

Schwefelseife wurden früher wohl die Schwefellebern genannt, weil sie wie die gewöhnliche Seife alkalisch reagiren und schmecken.

Schwefelsenfsäure, syn. Sulfosinapisinsäure s. d. A. Sinapin.

Schwefelstickstoff[1]). Verbindungen von Stickstoff und Schwefel bilden sich bei der Einwirkung von Ammoniak auf Einfach- wie auf Halbchlorschwefel; die Producte sind mit verschiedenem Erfolg von Soubeiran, von Gregory und am genauesten wie es scheint, und am ausgedehntesten von Fordos und Gélis untersucht.

1. Der reine Schwefelstickstoff ist, nach Fordos und Gélis, $= NS_2$. Man erhält diesen Körper, wenn man das Chlorschwefel-Ammoniak ($S Cl . 2 NH_3$, s. S. 459), nach ihnen ein Gemenge von verschiedenen Substanzen, zuerst mit Schwefelkohlenstoff in der Kälte auswäscht und den Rückstand dann damit auskocht, aus welcher Lösung der Schwefelstickstoff beim Erkalten krystallisirt. Oder man leitet Ammoniakgas in eine Lösung von Einfach-Chlorschwefel ($S Cl$) in 8 bis 10 Vol. Schwefelkohlenstoff, hierbei entsteht neben Chlorammonium zuerst eine cochenillerothe Verbindung, die bei fortgesetzter Einwirkung von Ammoniakgas dann sich in ein braunes Pulver verwandelt und später ganz verschwindet; sobald das eingetreten ist, unterbricht man die Einwirkung und filtrirt die orangegelbe Flüssigkeit, wobei Chlorammonium und Schwefelstickstoff zurückbleiben; beim Verdampfen des Filtrats krystallisirt aber auch noch Schwefelstickstoff; der gesammte Schwefelstickstoff kann durch Umkrystallisiren aus kochendem Schwefelkohlenstoff gereinigt werden.

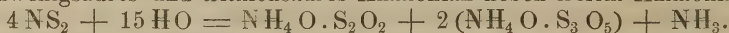
Dieser Schwefelstickstoff ist ein krystallinischer pomeranzenfarbiger Körper, nach Nicklès bildet er gerade rhombische Prismen von $89^0 10'$, die durch Flächen zugespitzt sind, welche auf den Prismenflächen unter 139^0 aufgesetzt sind; nach dem Zerreiben bildet er ein goldgelbes Pulver von schwachem Geruch. Von Wasser wird er kaum benetzt und ist darin unlöslich, er löst sich etwas in Weingeist, Holzgeist, Aether, Schwefelkohlenstoff oder Terpentinöl. Dieser Schwe-

---

[1]) Literatur: Soubeiran, Journ. de pharm. [2.] T. XXIV, p. 49. Laurent, Compt. rend. T. XXIX, p. 557. Fordos u. Gélis, Compt. rend. T. XXXI, p. 702; T. XXXII, p. 381; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXII, p. 385 et 389. Gregory, Journ. de pharm. [2.] T. XXI, p. 315; T. XXII, p. 301. Nicklès Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXII, p. 420.

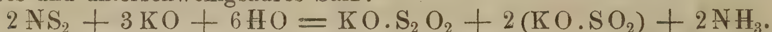
felstickstoff explodirt durch den Schlag und wenn er in einer Röhre auf 157° C. erhitzt wird; mit einem glühenden Körper berührt brennt er ohne Detonation ab.

Der Schwefelstickstoff zerfällt unter Wasser allmälig in unterschwefligsaures und trithionsaures Ammoniak neben freiem Ammoniak:



$$4\,NS_2 + 15\,HO = NH_4O.S_2O_2 + 2\,(NH_4O.S_3O_5) + NH_3.$$

Beim Kochen mit Kalilauge bildet sich neben Ammoniak schwefligsaures und unterschwefligsaures Salz:



$$2\,NS_2 + 3\,KO + 6\,HO = KO.S_2O_2 + 2\,(KO.SO_2) + 2\,NH_3.$$

Die Lösung von Schwefelstickstoff in Schwefelkohlenstoff entfärbt sich allmälig unter Bildung von Rhodanwasserstoff und Abscheidung eines gelben Niederschlags vom Ansehen des Schwefelcyan.

Mit Triäthylphosphin zersetzt sich der Schwefelstickstoff unter einer bis zur Entzündung sich steigernden Wärmeentwickelung (Hofmann).

Schwefelstickstoff verbindet sich direct mit Chlorschwefel in verschiedenen Verhältnissen; diese Verbindungen bilden sich zunächst bei Einwirkung von Ammoniak auf Chlorschwefel, man erhält hier aber immer Gemenge verschiedener Verbindungen. Die reinen Verbindungen erhält man beim Mischen von in Schwefelkohlenstoff gelöstem Schwefelstickstoff mit Chlorschwefel. Bei Anwendung von wenig überschüssigem Chlorschwefel bildet sich ein körniger oder krystallinischer goldgelber Niederschlag $ClS.NS_2$, der sich beim vorsichtigen Erhitzen in orangegelben Nadeln sublimirt und sich an der Luft unter Ausstossung von Chlorschwefeldämpfen zersetzt. Diese gelbe Verbindung giebt bei Zusatz von etwas in Schwefelkohlenstoff gelöstem Schwefelstickstoff cochenillerothe Flocken, wahrscheinlich $ClS.2\,NS_2$; dieser Körper zersetzt sich auch an der Luft und verliert bei 100° C. Chlorschwefel, indem sich $ClS.3\,NS_2$ bildet, ein Körper, der sich auch als ein gelbes Pulver abscheidet, wenn man Chlorschwefel mit etwas mehr gelöstem Schwefelstickstoff versetzt, als bei Darstellung der früheren Verbindungen. Dieser Körper zersetzt sich nicht an der Luft, er ist wenig löslich in Schwefelkohlenstoff; durch reines Wasser wird er langsam, bei Gegenwart von Ammoniak sehr rasch unter Bildung einer blauen Substanz zersetzt; alkoholische Kalilösung färbt den Körper vorübergehend amethystroth.

Der früher von Fordos und Gélis als *Chlorosulfate sulfo-azotique* beschriebene Körper scheint ein Gemenge von $ClS.3\,NS_2$ mit Chlorammonium zu sein.

Wie mit Einfach-Chlorschwefel verbindet der Schwefelstickstoff sich auch mit Halbchlorschwefel zu drei den angeführten analogen Verbindungen, von denen die mittlere braun, die beiden anderen gelb sind (Fordos und Gélis).

2. Soubeiran erhielt einen Schwefelstickstoff, nach ihm NS_3, durch Zersetzen von Chlorschwefel-Ammoniak ($ClS.2\,NH_3$) mit kaltem Wasser, Auswaschen des Niederschlags zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol, Abpressen zwischen Papier und Trocknen im Vacuum. Dieser Körper ist ein hellgrünes oder gelbliches Pulver, das erst beim Erhitzen einen schwachen Geruch zeigt, anfangs geschmacklos ist, hintennach aber vorübergehend einen scharfen Geschmack hat; es macht auf zarter Haut Jucken, wird beim Reiben elektrisch, löst sich nicht in Wasser, wenig in Weingeist, leichter in Aether, beim Verdunsten dieser Lösung bleibt es als ein krystallinisches Pulver zurück. Durch

Erhitzen auf 100° C, so wie durch Einwirkung von etwas Ammoniakgas oder Chlorschwefeldampf färbt der Körper sich bleibend gelb. Beim Erhitzen zersetzt er sich, unter Entwickelung von Stickgas, langsam bei 140° C., schneller bei höherer Temperatur; durch Wasser wird er namentlich beim Erwärmen schnell zersetzt, es bildet sich unterschweflige Säure. Ammoniak und wässeriges fixes Alkali bewirken diese Zersetzung rasch. Eine alkalische Lösung von Schwefelnatrium wird durch Schwefelstickstoff dunkel hyacinthroth gefärbt, doch tritt bald Zersetzung ein.

Wird die dunkelrothbraune Lösung von Schwefelstickstoff in Chlorschwefel vorsichtig in einem Strom von Kohlensäure erhitzt, so verdampft Chlorschwefel, und es sublimiren gelbe Krystalle von Chlorschwefelstickstoff, die durch Ammoniak blau werden (Soubeiran).

Nach Laurent ist der Schwefelstickstoff von Soubeiran ein Gemenge, das Wasserstoff und etwa 10 Proc. Sauerstoff (?) enthält, und dem Schwefelkohlenstoff einen gelben krystallinischen Körper entzieht, $= S_2 HN$, der in Berührung mit Wasser durch Aufnahme von $3 HO$ unterschwefligsaures Ammoniak, $= NH_4 O . S_2 O_2$, bildet.

3. Gregory stellte Schwefelstickstoff, nach ihm vielleicht NS_{12}, dar, indem er mit Schwefel gesättigten Chlorschwefel langsam in wässeriges Ammoniak tröpfelte, so dass letzteres etwas überschüssig bleibt; der Niederschlag, ein Gemenge von Schwefel mit Schwefelstickstoff, ist anfangs roth, wird nach einiger Zeit gelb, bei 100° C. aber wieder roth und weich; mit viel Alkohol gekocht löst er sich, aus welcher Lösung sich beim Erkalten und Verdampfen Schwefel abscheidet; erst aus der Mutterlauge, die zuweilen auch eine ätherische, nach Pfeffermünzöl riechende Flüssigkeit enthält, krystallisirt der Schwefelstickstoff, der in 100 Theilen 92 bis 93 Schwefel 5 bis 6 Stickstoff und eine Spur Wasserstoff enthält. Dieser Körper ist farblos, er löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Weingeist, die Lösung schmeckt zuerst nicht unangenehm, dann scharf und hepatisch. Für sich erhitzt, entwickelt er aber Stickgas und Ammoniakgas, während Schwefel zurückbleibt, beim Erhitzen mit wässerigen Alkalien bildet sich Ammoniak neben Schwefelmetall. Die weingeistige Lösung, selbst wenn sehr verdünnt, färbt sich auf Zusatz von Kali roth, die Flüssigkeit wird aber bald farblos, und setzt dann unterschwefligsaures Kali ab (Gregory).

Nach Fordos und Gélis ist dieser schwefelreiche Schwefelstickstoff chlorhaltig, und ein Gemenge von wenig Schwefelstickstoff, NS_2, mit einer in Schwefelkohlenstoff schwer löslichen Verbindung $ClS . 3NS_2$ und viel freiem Schwefel, grösstentheils in der in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Modification. *Fe.*

Schwefelstickstoffsäuren. *Acides sulfazotés.* Unter diesem Namen hat Fremy [1]) eine Reihe von Verbindungen beschrieben, welche er als die Salze verschiedener aus Schwefel, Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehender Säuren betrachtet. Man erhält diese Verbindungen im Allgemeinen entweder unmittelbar durch Einwirkung von gasförmiger schwefliger Säure auf stark alkalische Lösungen von salpetrigsaurem Kali oder Ammoniumoxyd, oder durch Zersetzung der auf diese Weise entstandenen Verbindungen mittelst Wassers oder oxy-

---

[1]) Annal. de chim. et phys. [3.] T. XV, p. 408; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVI, S. 315; Jahresber. v. Berzelius Bd. XXV, S. 221, Bd. XXVI, S. 94.

dirender Substanzen. Merkwürdiger Weise wirken nicht alle Basen hier in gleicher Weise; einige, wie Kali, bedingen die Vereinigung der Säuren in vielen Verhältnissen, andere, wie Ammoniumoxyd, Kalk u. s. w., bilden nur einige Gruppen, und mit Natron lässt sich in keinem Falle ein schwefelstickstoffsaures Salz erhalten, sondern es entsteht immer nur ein Gemenge von schwefligsaurem und salpetrigsaurem Salze. Kali ist vor allen Basen am meisten zur Bildung dieser Verbindungen geneigt; die entstehenden Kalisalze zeigen auch im Allgemeinen am meisten Beständigkeit und lassen sich durch Krystallisation rein erhalten. Die Schwefelstickstoffsäuren entstehen zum Theil einfach durch Vereinigung der Elemente von schwefliger Säure, salpetriger Säure und Wasser; zuweilen sind sie in Folge weniger einfacher Reaction entstanden; die Salze dieser Säuren zeigen ganz andere Eigenschaften als die binären Säuren und deren Verbindungen, woraus sie entstanden sind; sie weichen vollständig ab von dem Verhalten der schwefligsauren und schwefelsauren, sowie von denen der salpetrigsauren und salpetersauren Salze, so dass man sie nicht als blosse Doppelsalze der genannten Salze ansehen kann. Da bei der Zersetzung derselben fast in allen Fällen Ammoniak auftritt, so muss man auch wohl annehmen, dass der Wasserstoff in diesen Verbindungen nicht in Form von Wasser vorhanden ist. Ueber die Constitution dieser merkwürdigen Körperclasse lässt sich bis jetzt noch keine annehmbare Hypothese aufstellen; Fremy betrachtet dieselbe einfach als eine quaternäre Gruppirung von Schwefel, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff, und hält sie für Analoga der stickstoffhaltenden organischen Verbindungen Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff.

Die Schwefelstickstoffsäuren sind, mit Ausnahme der Sulfazinidsäure, nicht im freien Zustande, sondern nur in ihren Salzen bekannt; versucht man sie daraus abzuscheiden, so zerfallen sie meistens in Schwefelsäure und schwefelsaures Ammoniumoxyd; eine ganz gleiche Zersetzung erleiden die Salze durch Wasser. Hierbei treten ausserdem noch Sauerstoff oder schweflige Säure auf, je nachdem Sauerstoff oder Schwefel im Ueberschusse vorhanden ist. Die Säuren sind vielbasische, ihre beständigen Salze enthalten fast alle 3 Aeq. Basen; wie alle mehrbasischen Säuren bilden auch sie leicht Doppelsalze.

Sulfazinsäure.

Acide sulfazique. Zusammensetzung: $3\,HO.S_4NH_3O_{14}$; im freien Zustande noch nicht dargestellt; sie bildet sich bei Einwirkung von schwefliger Säure auf salpetrigsaures Kali in alkalischer Lösung.

Sulfazinsaures Kali, *Sulfazate de potasse*: $3\,KO.S_4NH_3O_{14}$. Zur Darstellung dieses Salzes löst man, nach Fremy, etwa 500 Grm. reines Kalihydrat in wenig Wasser, sättigt die Lösung fast mit salpetriger Säure (aus Salpetersäure und Stärkmehl), fügt nochmals 200 Grm. Kalihydrat hinzu und leitet alsdann gasförmige schweflige Säure durch die Lösung. Nach einiger Zeit trübt sich dieselbe und wird dick unter Abscheidung einer Menge seideglänzender Nadeln von sulfazinsaurem Kali. Zur Trennung von der Mutterlauge filtrirt man das Ganze durch feines Leinen, presst die Krystalle stark aus, zuletzt zwischen Fliesspapier, so lange bis dieses nicht mehr feucht wird, und trocknet sie im Vacuum. Die Mutterlauge liefert beim wiederholten Behandeln mit

schwefliger Säure eine neue Menge des Salzes, man muss nur von Zeit zu Zeit Kalkstücke in die Flüssigkeit werfen.

Das sulfazinsaure Kali ist ein weisses, seideglänzendes, asbestartiges Salz; leicht löslich in Wasser, wird aber dabei sogleich in zwei neue Salze, sulfazinigsaures und sulfazotinsaures Kali zerlegt. Aus einer stark alkalischen Lösung krystallisirt es in durchsichtigen oft 1 Decimeter langen Nadeln, ähnlich dem Schwefelcyankalium. Die wässerige Lösung reagirt stark alkalisch und schmeckt sehr kaustisch. In Alkohol und Aether ist das Salz unlöslich. Erhält man die stark alkalische wässerige Lösung längere Zeit im Sieden, so wird dieselbe neutral, und selbst schwach sauer; unter Entwickelung von Sauerstoff erhält man als Endproducte nur schwefelsaures Kali und schwefelsaures Ammoniumoxyd: $3\,KO\,.\,S_4NH_3O_{14} + HO = 3\,(KO\,.\,SO_3) + (NH_4O\,.\,SO_3) + O_2$. Das trockene Salz zersetzt sich beim Erhitzen rasch in zurückbleibendes schwefelsaures Kali und in schweflige Säure, Ammoniak und rothe salpetrige Dämpfe; concentrirte Säuren zerlegen das Salz in entweichende salpetrige Dämpfe und schwefelsaures Kali und Ammoniumoxyd; verdünnte Säuren dagegen scheinen wenigstens nicht augenblicklich darauf einzuwirken. Bei der Behandlung mit Weinsäure oder Kieselfluorwasserstoffsäure zur Abscheidung des Kalis treten die Elemente der Sulfazinsäure zu Schwefelsäure, Ammoniak und Stickoxydgas zusammen. Giesst man die Lösung des sulfazinsauren Kalis in ein Barytsalz oder in ein anderes Metalloxydsalz, so werden die Oxyde gefällt, und in der Flüssigkeit befinden sich die Zersetzungsproducte des Kalisalzes.

Sulfazinige Säure.

Acide sulfazeux. Zusammensetzung: $3\,HO\,.\,S_3NH_3O_{12}$; ist noch nicht isolirt; bildet sich durch Einwirkung von Wasser auf sulfazinsaures Kali.

Sulfazinigsaures Kali, *Sulfazite de potasse*: $3\,KO\,.\,S_3NH_3O_{12}$. Beim freiwilligen Verdunsten einer Lösung von sulfazinsaurem Kali in kaltem Wasser bilden sich zwei Salze, von denen das eine, basisch-sulfazotinsaures Kali (s. unten), in grossen rhomboëdrischen Krystallen anschiesst, während das andere, sulfazinigsaures Kali, in Lösung bleibt und sich erst nach und nach in weissen warzenförmigen Krystallen abscheidet. Es reagirt stark alkalisch und löst sich weder in Alkohol noch in Aether. Durch verdünnte Säuren wird es sogleich unter Entwickelung rother Dämpfe zerlegt, und unterscheidet sich hierin von dem sulfazinsauren Kali. Das sulfazinigsaure Kali widersteht unter allen schwefelstickstoffsauren Salzen der zersetzenden Einwirkung des Wassers am längsten; beim Kochen seiner Lösung indessen verwandelt es sich vollständig in schwefelsaures Kali und Ammoniak, unter Entwickelung von Sauerstoff: $3\,KO\,.\,S_3NH_3O_{12} = 3\,(KO\,.\,SO_3) + H_3N + O_3$; anfangs entsteht bei der Einwirkung des Wassers wahrscheinlich das Salz einer Säure $= S_2NH_3O_{10}$, neben dem Salz der Säure, $S_4NH_3O_{14}$. Beim Erhitzen des trockenen Salzes entwickeln sich rothe Dämpfe und etwas Ammoniak. Durch Metallsalze erleidet das sulfazinigsaure Kali eine ähnliche Zersetzung, wie das sulfazinsaure Kali.

Sulfazotinsäure.

Acide sulfazotique. Zusammensetzung: $3\,HO\,.\,S_5NH_3O_{16}$; noch nicht isolirt; Bildung aus sulfazinsaurem Kali.

Sulfazotinsaures Kali, sogenanntes basisches, *Sulfazotate de potasse*, $3KO.S_5NH_3O_{16}$, schiesst beim Verdampfen einer wässerigen Lösung von sulfazinsaurem Kali in grossen rhomboëdrischen Krystallen an. Zur Darstellung grösserer Mengen dieses Salzes leitet man in eine concentrirte, stark alkalische Lösung von salpetrigsaurem Kali soviel schweflige Säure, dass dieselbe sulfazinsaures Kali absetzt, fügt dann gerade soviel Wasser hinzu, als zur Auflösung desselben nöthig ist, und leitet von Neuem schweflige Säure ein, wobei man Sorge zu tragen hat, dass die Flüssigkeit stark alkalisch bleibt. Die Auflösung trübt sich unter starker Erhitzung, und lässt harte glänzende Krystalle des sulfazotinsauren Salzes in so reichlicher Menge fallen, dass sie erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus einer stark alkalischen Flüssigkeit werden dieselben gereinigt.

Das basisch-sulfazotinsaure Kali ist ein weisses in Wasser lösliches, in Alkohol und Aether unlösliches Salz, von schwach ätzendem Geschmack und stark alkalischer Reaction. Die Krystalle behalten noch bei 140° C. ihre Durchsichtigkeit und verlieren nichts an Gewicht; zwischen 140° und 160° C. werden sie matt unter beginnender Zersetzung; bei 200° C. entweichen salpetrige Dämpfe, schweflige Säure und schwefligsaures Ammoniumoxyd, während schwefelsaures Kali im Rückstande bleibt. Concentrirte Säuren, in eine heisse Lösung des basischen Salzes gegossen, veranlassen augenblicklich eine Trennung der Elemente der Säure, wobei Stickoxydgas entweicht; sehr verdünnte oder schwache Säuren verwandeln es unter Entziehung eines Aequivalents Base in neutrales Salz.

Die Lösung des basischen Salzes fällt an vielen Metallsalzen das Oxyd unter Bildung von neutralem Salz (s. unten), sie fällt auch Kalk- und Barytsalze, aber nicht die Strontiansalze, so dass sie zur Unterscheidung von Strontian- und Barytsalzen angewandt werden kann.

Sulfazotinsaures Kali, sogenanntes neutrales: $\left.\begin{matrix}2\,KO\\ HO\end{matrix}\right\}.S_5NH_3O_{16}+HO$. Leitet man Kohlensäure in die Auflösung des basischen Salzes, so wird dieselbe langsam absorbirt und setzt nach einiger Zeit schöne Krystalle des neutralen Salzes ab. Essigsäure eignet sich am besten zur Darstellung desselben; die Auflösung des basischen Salzes lässt auf Zusatz eines geringen Ueberschusses von Essigsäure sogleich eine reichliche Menge Krystalle des neutralen Salzes fallen. Man muss hierbei die Auflösung des basischen Salzes kalt halten, und die Essigsäure darf erst zugesetzt werden, wenn erstere anfängt zu krystallisiren, da eine warme und besonders siedende Lösung durch Essigsäure sogleich unter Entwickelung von Stickoxydgas zerlegt wird. Das neutrale sulfazotinsaure Kali entsteht ferner beim Versetzen des basischen Salzes mit einigen Metalloxydsalzen, wie essigsaures Bleioxyd oder Chlorbarium; hierbei fallen Doppelsalze von Kali und Bleioxyd, oder Kali und Baryt nieder, während das neutrale Salz in Lösung bleibt. Es wird ferner noch erhalten durch Einleiten von schwefliger Säure in eine verdünnte alkalische Lösung von salpetrigsaurem Kali, sowie beim Kochen der Lösung des basischen Salzes bis dieselbe sauer reagirt.

Das neutrale sulfazotinsaure Kali krystallisirt in weissen verlängerten, regelmässigen Octaëdern, ist weniger löslich in Wasser als das basische Salz, unlöslich in Alkohol, verändert Pflanzenfarben nicht und hat einen kaum merklichen Geschmack. In Berührung mit überschüssigem Alkali verwandelt sich das neutrale Salz sehr leicht wieder

in das basische; dabei erhitzt es sich stark und wird undurchsichtig. Bei 200° C. zersetzt es sich wie alle schwefelstickstoffsauren Salze unter Bildung von schwefelsaurem Kali, schwefliger Säure und Ammoniak; beim Sieden seiner Lösung erleidet dasselbe viel rascher Zersetzung als das basische Salz, indem es sogleich saure Reaction annimmt, in Folge der Bildung von saurem schwefelsauren und von sulfazidinsaurem Kali. Das krystallisirte Salz wird selbst in gut verschlossenen Gefässen nach einigen Tagen undurchsichtig, brüchig, mehlartig und reagirt alsdann stark sauer. —

Neutrale Bleioxyd-, Baryt- und Silberoxydsalze werden von der Lösung des neutralen Salzes nicht gefällt, wodurch sich dieses von dem basischen Salze unterscheidet. Verdampft man die mit diesen Metalloxydsalzen versetzte Auflösung, so krystallisiren beide Salze getrennt. In der Kälte wird das neutrale Salz von schwachen oder verdünnten Säuren nicht zersetzt; beim Kochen damit entwickeln sie Stickoxydgas. Salpetersäure, selbst verdünnte, sowie Chlor oxydiren den Schwefel vollständig zu Schwefelsäure.

Sulfazotinsaurer Kali-Baryt: $(6\,BaO\,.\,3\,KO)\,.\,2\,S_5\,NH_3\,O_{16}$. Diese Verbindung fällt beim Versetzen von basisch- sulfazotinsaurem Kali mit einem löslichen Barytsalze als ein weisses anfangs gallertartiges Salz nieder, welches beim gelinden Erwärmen der Flüssigkeit krystallinisch wird. Aus der Mutterlauge scheiden sich beim Verdampfen reichliche Mengen des neutralen Salzes in Krystallen aus. Das unlösliche Barytsalz muss rasch gewaschen und getrocknet werden, da dasselbe durch Wasser Zersetzung erleidet. —

Die entsprechenden Strontian und Kalk-Doppelsalze sind nicht bekannt.

Sulfazotinsaures Kali-Bleioxyd, $(3\,PbO\,.\,6\,KO)\,.\,2\,S_5\,NH_3\,O_{16}$, wird erhalten durch vorsichtiges Zusetzen von dreibasisch-essigsaurem Bleioxyd zur Lösung des basisch-sulfazotinsauren Kalis. Es ist weiss, krystallinisch, fast unlöslich in Wasser, unlöslich in Alkohol; beim Sieden mit Wasser wird dasselbe zerlegt; in höherer Temperatur entwickelt es rothe salpetrige Dämpfe und schweflige Säure, während im Rückstande schwefelsaures Kali und schwefelsaures Bleioxyd bleiben. Durch Chlor wird das Doppelsalz auch sehr rasch zerlegt.

Sulfazilinsäure.

Acide sulfazilique. Zusammensetzung: $2\,HO\,.\,S_4\,NH\,O_{12}$; entsteht bei Einwirkung von Silberoxyd oder Bleisuperoxyd auf sulfazotinsaures Kali; die Säure ist nicht im freiem Zustande bekannt.

Sulfazilinsaures Kali: *Sulfazilate de potasse.* $2\,KO\,.\,S_4\,NH\,O_{12}$. Behandelt man Silberoxyd in der Kälte mit einer Lösung von neutralem sulfazotinsauren Kali, so erfolgt unter schwacher Erwärmung der Flüssigkeit Reduction des Silberoxyds und die vorher farblose Lösung färbt sich prächtig violettblau, ähnlich dem gelösten übermangansauren Kali. Bleisuperoxyd wirkt ebenso. Decantirt man zur Abscheidung des reducirten Metalles die Flüssigkeit, so scheiden sich daraus unter Entfärbung derselben eine Menge gelber, dem Jodblei ähnlicher Krystalle von sulfazilinsaurem Kali ab. Die Zersetzung ist folgende: $2\,KO\,.\,S_5\,NH_3\,O_{16} + AgO = 2\,KO\,.\,S_4\,NH\,O_{12} + SO_3\,.\,2\,HO + Ag$.

Das Salz krystallisirt in schönen glänzenden Nadeln, löst sich kaum in kaltem, leicht dagegen in lauwarmem Wasser, und zwar mit schön

violetter Farbe, aus welcher sich beim Erkalten wieder gelbe Nadeln absetzen. Alkohol löst dasselbe nicht. Wie das mangansaure oder eisensaure Kali ist das sulfazilinsaure Kali sehr wenig beständig. Beim Erwärmen in einer Glasröhre zersetzt es sich mit einer schwachen Explosion in saures schwefelsaures Kali, unter Entwickelung von Ammoniakdämpfen. Seine Auflösung entfärbt sich beim Sieden, wird stark sauer und verwandelt sich in schwefelsaures Kali und schwefelsaures Ammoniumoxyd unter Entwickelung von Sauerstoff; bisweilen entsteht dabei Wasserstoffhyperoxyd. Bei Gegenwart von freien Alkalien ist das Salz bei weitem beständiger; organische Materien zersetzen und entfärben es dagegen rasch. Die Lösung des Salzes erzeugt auf der Haut denselben unangenehmen und charakteristischen Geruch, welchen man auch mit mangansaurem und eisensaurem Kali beobachtet. Das sulfazilinsaure Kali zersetzt sich von selbst in verschlossenen Gefässen unter Entwickelung von Stickoxydgas; unter dem Einflusse der Luft wird es sehr rasch sauer und verliert seine gelbe Farbe. Das Salz wird von allen Säuren sogleich unter Entwickelung von salpetrigen Dämpfen und Sauerstoff zerlegt. Andere Salze lassen sich durch doppelte Zersetzung daraus nicht erhalten.

Sulfazidinsäure.

Acide sulfazidique. Zusammensetzung des freien Säurehydrats: $2\,HO \,.\, S_2\,NH_3\,O_7$. Man erhält die Säure durch Zerlegung des Barytsalzes mit der nöthigen Menge Schwefelsäure. Sie schmeckt stark sauer, röthet Lackmus, löst sich in allen Verhältnissen in Wasser und krystallisirt nicht. Beim Sieden ihrer Lösung entsteht, unter Entweichen von Sauerstoffgas, saures schwefelsaures Ammoniumoxyd: $S_2\,NH_3\,O_7 + 2\,HO = NH_4O \,.\, HO \,.\, 2\,SO_3 + O$. Geht diese Zersetzung in der Kälte langsam vor sich, so verbindet sich der freiwerdende Sauerstoff mit dem Wasser zu Wasserstoffhyperoxyd. Wirft man gepulverten Braunstein in die selbst sehr verdünnte Säure, so löst er sich sofort unter lebhafter Sauerstoffentwickelung auf. Die Sulfazidinsäure verhält sich also in dieser Beziehung wie Wasserstoffhyperoxyd. Dieselbe Wirkung zeigt auch das Kalisalz. —

Die löslichen sulfazidinsauren Salze, *Sulfazidates*, werden im Allgemeinen durch Metalloxydsalze nicht gefällt. Das Natron- und Ammoniumoxydsalz krystallisiren nicht.

Sulfazidinsaurer Baryt, $2\,BaO \,.\, S_2\,NH_3\,O_7$, ist ein weisses, krystallinisches, in Wasser kaum lösliches Salz. Es reagirt alkalisch; beim Erhitzen verzischt es rasch, unter Zurücklassung von schwefelsaurem Baryt und Entwickelung von Sauerstoff und Ammoniak.

Sulfazidinsaures Kali, $KO \,.\, S_2\,NH_3\,O_7$, wird erhalten durch genaues Sättigen der Säure mit Kali. Es krystallisirt in regelmässigen sechsseitigen Blättchen, ist löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und reagirt nicht auf Pflanzenfarben. Die Krystalle zersetzen sich beim Erhitzen in saures schwefelsaures Kali unter Entwickelung von Sauerstoff und Ammoniak. Es reducirt Silber- Kupfer- und Goldsalze augenblicklich.

Metasulfazilinsäure.

Acide metasulfazilique. Zusammensetzung: $3\,HO \,.\, S_6\,NH_3\,O_{20}$; bildet sich aus der Sulfazilinsäure durch Einwirkung von Silberoxyd oder Bleisuperoxyd in der Siedhitze; ist noch nicht isolirt.

Metasulfazilinsaures Kali, *Metasulfazilate de potasse*: $3\,KO\,.\,S_6\,NH_3\,O_{20}$. Erhitzt man eine Lösung von sulfazotinsaurem Kali mit einem Ueberschusse von Silberoxyd oder Bleisuperoxyd bis zum Sieden, so wird das anfangs sich bildende sulfazilinsaure Kali wieder zerstört; die Flüssigkeit entfärbt sich und setzt bei hinreichender Concentration weisse Krystalle des obigen Salzes ab. Das metasulfazilinsaure Kali krystallisirt in schönen sehr regelmässigen rhomboïdalen Prismen, ist leicht löslich in Wasser, besitzt fast gar keinen Geschmack und reagirt nicht auf Pflanzenfarben. Dieses Salz ist sehr beständig, denn von siedendem Wasser wird es nur äusserst langsam zersetzt; beim Erhitzen verwandelt es sich, wie alle schwefelstickstoffsauren Salze, in saures schwefelsaures Kali unter Entwickelung von Ammoniak. Es ist isomorph mit dem basisch-sulfazotinsauren Kali und lässt sich nur sehr schwierig von diesem trennen; es bedarf eines anhaltenden Kochens des Salzes mit überschüssigem Bleisuperoxyd, um alles sulfazotinsaure Salz zu zersetzen. Säuren scheinen nicht auf das metasulfazilinsaure Kali einzuwirken; durch Kieselfluorwasserstoffsäure gelingt es, die Metasulfazilinsäure daraus abzuscheiden, allein sie zerfällt schon nach wenigen Augenblicken in Schwefelsäure, schwefelsaures Ammoniumoxyd und Sauerstoff.

Metasulfazotinsäure.

Acide metasulfazotique. Zusammensetzung: $6\,HO\,.\,S_8\,N_2\,H_6\,O_{28}$; bildet sich oft neben Sulfazotinsäure bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf salpetrigsaures Kali; ist noch nicht isolirt.

Metasulfazotinsaures Kali, *Metasulfazotate de potasse*: $6\,KO\,.\,S_8\,N_2\,H_6\,O_{28} + 2\,HO$, oder vielleicht richtiger ein Doppelsalz von sulfazinigsaurem und sulfazotinsaurem Kali: $(3\,KO\,.\,S_3\,NH_3\,O_{12} + 3\,KO\,.\,S_5\,NH_3\,O_{16}) + 2\,HO$. Wenn man bei der Darstellung des sulfazotinsauren Kalis schweflige Säure in salpetrigsaures Kali leitet, so scheidet sich aus der Flüssigkeit sehr oft ein leicht zersetzbares Salz in Krystallschuppen ab, welches, nach Fremy, die obige Zusammensetzung besitzt. Es bildet sich ferner unmittelbar beim Vermischen der Lösungen des sulfazotinsauren und sulfazinigsauren Kalis. Das Salz löst sich leicht in Wasser, reagirt stark alkalisch und hält sich nur in alkalischer Flüssigkeit unzersetzt. In rein wässeriger Lösung zerfällt es in sulfazotinsaures und sulfazinigsaures Kali. Von dem basisch-sulfazotinsauren Kali unterscheidet es sich dadurch, dass es selbst bei Behandlung mit sehr verdünnten Säuren schon in der Kälte unter Entwickelung von Stickoxydgas zerlegt wird, was bei dem sulfazotinsauren Kali nicht der Fall ist. Nach seiner Bildungsweise, wie nach seiner Zersetzung erscheint es richtiger, dieses Salz als ein Doppelsalz oben genannter Salze zu betrachten.

Sulfammonsäure.

Acide sulfammonique. Zusammensetzung: $4\,HO\,.\,S_8\,NH_3\,O_{22}$; entsteht bei Einwirkung von schwefliger Säure auf salpetrigsaures Ammoniumoxyd; ist noch nicht isolirt.

Sulfammonsaures Ammoniumoxyd, *Sulfammonate d'ammoniaque*: $4\,NH_4O\,.\,S_8\,NH_3\,O_{22}$. Man erhält dasselbe durch Behandlung einer Lösung von salpetrigsaurem Ammoniumoxyd, welche viel freies Ammoniak enthält, mit Schwefligsäuregas, woraus das Salz sich

nach einiger Zeit in Krystallen abscheidet. Es ist weiss und besteht gewöhnlich aus krystallinischen aus sehr kleinen Kryställchen gebildeten Tafeln, löst sich sehr leicht in Wasser, reagirt alkalisch und hat fast gar keinen Geschmack. Das sulfammonsaure Ammoniumoxyd ist nicht flüchtig; in der Wärme zerlegt es sich in schwefelsaures Salz; bei Behandlung mit Wasser oder in feuchter Luft, wird dasselbe rasch sauer, indem es eine partielle Zersetzung in saures schwefelsaures Ammoniumoxyd und sulfamidinsaures Ammoniumoxyd erleidet. In ammoniakalischen Flüssigkeiten hält sich das Salz unzersetzt. Die Lösung des sulfammonsauren Ammoniumoxyds wird durch Kalisalze zersetzt, indem sich sofort sulfammonsaures Kali in perlmutterglänzenden Nadeln ausscheidet; durch Natronsalze wird dieselbe nicht gefällt.

Versetzt man die Lösung eines Barytsalzes mit sulfammonsaurem Ammoniumoxyd, so entsteht ein weisser, in kaltem Wasser wenig löslicher Niederschlag von der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}3\,BaO\\ NH_4O\end{matrix}\right\} . S_8NH_3O_{22} + 6\,HO$. Dieses Salz zersetzt sich zuweilen beim Trocknen ganz plötzlich. — Mit dreibasisch-essigsaurem Bleioxyd entsteht sogleich ein weisser Niederschlag, eine Doppelverbindung von Bleioxyd und Ammoniumoxyd, mit 66 Proc. = 6 Aeq. Bleioxyd. — Beim Behandeln des sulfammonsauren Ammoniumoxyds mit salpetersaurem Silberoxyd entsteht nach einiger Zeit eine krystallinische Fällung von schwefelsaurem Silberoxyd.

Sulfammonsaures Kali, *Sulfammonate de potasse*: $4\,KO . S_8NH_3O_{22} + 3\,HO$. Dieses Salz ist das letzte Glied der durch Einwirkung von schwefliger Säure auf salpetrigsaures Kali entstehenden Salze; es scheidet sich beim Vermischen der Lösungen von schwefligsaurem und salpetrigsaurem Kali in schönen seideglänzenden Nadeln aus. Es entsteht ferner, wenn man schwefligsaures Kali mit einem der vorhergehenden schwefelstickstoffsauren Salze, mit Ausnahme des metasulfazilinsauren Kalis, mischt. Um grössere Mengen desselben darzustellen, verdünnt man eine Lösung von salpetrigsaurem Kali mit soviel Wasser, dass das beim Einleiten der schwefligen Säure zuerst sich bildende sulfazinsaure und sulfazotinsaure Kali in Lösung bleiben; hierbei erfüllt sich die ganze Flüssigkeit sehr bald mit einer reichlichen Menge von Krystallen des sulfammonsauren Kalis. Da dasselbe so gut wie unlöslich in Wasser ist, so kann es wiederholt mit kaltem Wasser gewaschen werden, worauf man es zwischen Fliesspapier stark auspresst und im Vacuum trocknet.

Das sulfammonsaure Kali bildet, so dargestellt, weisse feine glänzende Krystallnadeln, ähnlich dem aus Schwefelsäure krystallisirten Gyps. Es löst sich in 50 Thln. Wasser von 23° C., ist aber in warmen Wasser viel löslicher; die Lösung ist ohne Geschmack und reagirt nicht auf Pflanzenfarben. Das Krystallwasser geht bei 140° C. weg; in höherer Temperatur zerfällt das Salz unter Entwickelung rother Dämpfe in saures schwefelsaures Kali, schweflige Säure und Ammoniak. Aus einer bei 40° bis 50° C. bereiteten wässerigen Lösung krystallisirt das sulfammonsaure Kali beim Erkalten in perlmutterglänzenden Nadeln; war das Wasser indessen heisser, oder erhitzt man die Lösung zum Sieden, so wird sie nach einiger Zeit sauer und enthält alsdann saures schwefelsaures Kali, sulfamidinsaures und metasulfamidinsaures Kali. Durch längeres Kochen verwandelt sich das Salz vollständig in saures schwefelsaures Kali, in schwefelsaures Ammoniumoxyd und schweflige

Säure. Auch bei längerer Aufbewahrung nimmt dasselbe saure Reaction an, und erleidet Zersetzung, wobei die Krystalle ihre Durchsichtigkeit verlieren. Säuren wirken im Allgemeinen nur sehr wenig darauf ein; Kieselfluorwasserstoffsäure scheidet das Kali daraus ab, allein die isolirte Sulfammonsäure zersetzt sich augenblicklich in Schwefelsäure, schweflige Säure und Ammoniak.

Durch Behandlung mit Barytsalzen erhält man eine krystallinische in kaltem Wasser wenig lösliche Verbindung, von der Formel $\left.\begin{matrix}3\,BaO\\KO\end{matrix}\right\} . S_8NH_3O_{22} + 6\,HO$. Bleisalze erzeugen ein ähnliches Salz.

Sulfamidinsäure.

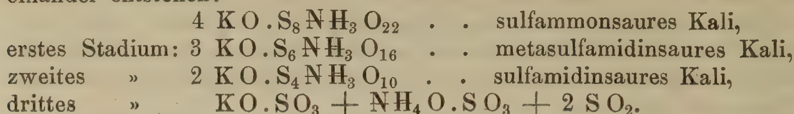
Acide sulfamidique. Zusammensetzung: $2\,HO . S_4NH_3O_{10}$; entsteht aus der Sulfammonsäure durch Einwirkung von Wasser; ist im freien Zustande nicht bekannt.

Sulfamidinsaures Ammoniumoxyd, *Sulfamidate d'ammoniaque*: $2\,NH_4O . S_4NH_3O_{10}$. Behandelt man eine sich selbst überlassene wässerige Lösung von sulfammonsaurem Ammoniumoxyd mit einem Kalisalze, so lässt dieselbe, wenn sie stark sauer geworden ist, ein in kaltem Wasser fast unlösliches körniges Salz fallen, welches obige Zusammensetzung besitzt. Dieses Salz fällt Kalisalze noch leichter als das sulfammonsaure Ammoniumoxyd.

Sulfamidinsaures Kali: $2\,KO . S_4NH_3O_{10}$. Dieses Salz ist ein Zersetzungsproduct von sulfammonsaurem Kali durch kaltes oder laues Wasser. Zur Darstellung desselben lässt man das sulfammonsaure Kali 24 bis 36 Stunden mit Wasser in Berührung, wodurch es in saures schwefelsaures und sulfamidinsaures Kali verwandelt wird. Behandelt man das Gemenge dieser beiden Salze mit Wasser, so bleibt das letztere ungelöst zurück. Durch Auflösen in kochendem Wasser und rasches Erkalten der Lösung erhält man das Salz rein in kleinen glänzenden Krystallen. Das sulfammonsaure Kali geht jedoch nicht unmittelbar in diese Verbindung über, sondern als Zwischenproduct entsteht zuerst durch Austreten von saurem schwefelsaurem Kali ein nicht weiter untersuchtes Salz von der Zusammensetzung $3\,KO . S_6NH_3O_{16}$, welches Fremy metasulfamidinsaures Kali nennt.

Das sulfamidinsaure Kali besitzt eine weisse Farbe und löst sich noch viel weniger in kaltem Wasser als das sulfammonsaure Salz; 1 Thl. desselben erfordert 64 Thle. Wasser von 23°C. zur Lösung. Es ist eines der beständigsten Salze der Schwefelstickstoffsäuren, denn man kann dasselbe ohne Zersetzung wiederholt aus Wasser umkrystallisiren. Salpetersäure scheint ohne Wirkung darauf zu sein; Kieselfluorwasserstoffsäure scheidet daraus die freie Sulfamidinsäure aus, welche jedoch sogleich in Schwefelsäure, schweflige Säure und Ammoniak zerfällt. Beim Erhitzen zerfällt es unter Entwickelung von schwefliger Säure und Ammoniak; gleichzeitig verflüchtigt sich ein gelber Körper, welcher mit Wasser schwefelsaures Ammoniumoxyd bildet, und wahrscheinlich identisch ist mit H. Rose's Sulfatammon. Das sulfamidinsaure Kali hält sich an feuchter Luft unverändert; kocht man es jedoch anhaltend mit Wasser, so zerfällt es von neuem, wird sauer, entwickelt schweflige Säure und lässt einen Rückstand von schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Ammoniumoxyd. Nachfolgendes Schema zeigt

die Zersetzungen des sulfammonsauren Kalis durch Wasser, wie sie nach einander entstehen:



	$4\ KO . S_8 NH_3 O_{22}$ . .	sulfammonsaures Kali,
erstes Stadium:	$3\ KO . S_6 NH_3 O_{16}$ . .	metasulfamidinsaures Kali,
zweites »	$2\ KO . S_4 NH_3 O_{10}$ . .	sulfamidinsaures Kali,
drittes »	$KO . SO_3 + NH_4 O . SO_3 + 2\ SO_2$.	

Durch Behandlung des sulfamidinsauren Kalis mit einem Barytsalze bildet sich ein sulfamidinsaures Doppelsalz von Baryt und Kali mit analoger Zusammensetzung, wie die sulfammonsauren Doppelsalze. *Gr.*

Schwefelunterschwefelsäure, geschwefelte Unterschwefelsäure, s. Trithionsäure unter Schwefelsäuren, S. 627.

Schwefeluren s. Uren.

Schwefelurethan, syn. Xanthogenamid.

Schwefelvinafer nennt L. Gmelin in seinem Handbuch das Aethylsulfuret (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 316).

Schwefelvine. So bezeichnet L. Gmelin in seinem Handbuch der Chemie (4te Aufl. Bd. IV, S. 677) die Verbindungen, welche C_4H_4 auf 2, 4 und 10 Aeq. Schwefel enthalten, Schwefelätherin von Löwig und Weidmann genannt (vergl. d. Bd. S. 448).

Schwefelwasserstoff[1]. Man kennt bis jetzt zwei Verbindungen des Schwefels mit Wasserstoff, den gewöhnlichen Schwefelwasserstoff oder Wasserstoffsulfid, und den Wasserstoffschwefel oder das Wasserstoffpersulfid.

Schwefelwasserstoff.

Schwefelwasserstoffsäure, Schwefelwasserstoffgas, Hydrothionsäure, Wasserstoffsulfid, Schwefelleberluft, hepatische Luft, *Hydrogenium sulphuratum*, *Hydrogène sulfuré*, *Acidé hydrosulfurique*, *Acide sulfhydrique*, *Sulfide hydrique*. Zusammensetzung: HS. Trotzdem dass man schon sehr früh die Bereitung der Schwefelmilch aus der Schwefelleber kannte, findet man lange Zeit hindurch keine Erwähnung des dabei auftretenden übeln Geruches. Die ersten ausführlicheren Nachrichten über den Schwefelwasserstoff und seine vorzüglichsten Eigenschaften rühren von Meyer und Rouelle in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts her. Genauer wurde diese Verbindung von Scheele und noch vollständiger von Berthollet untersucht.

Der Schwefelwasserstoff findet sich in der Natur in den Schwefelwässern, welche wahrscheinlich zum grossen Theile ihren Gehalt an dieser Verbindung der in der Erde erfolgten Reduction schwefelsaurer

---

[1] Literatur: Kamp, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XVIII, S. 170. — Buchner, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXIV, S. 165. — Wöhler, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXII, S. 123; Bd. XXXIII, S. 125; Bd. LXXXV, S. 376. — Bunsen, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVI, S. 278. — Faraday, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVI, S. 156; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XV, p. 257. — Fresenius, Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVIII, S. 177 — v. Baumhauer, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XC, S. 17.

Alkalien durch organische Materie verdanken; ferner im Meerwasser an der Mündung einiger Ströme, so namentlich in heissen Gegenden, wo sich, wie an der Westküste Afrikas, das mit organischen Stoffen beladene Flusswasser dem schwefelsaure Salze enthaltenden Meerwasser beimischt. Das Schwefelwasserstoffgas tritt ferner auf beim Faulen der schwefelhaltigen eiweissartigen Stoffe, wie in den faulen Eiern und in Kloaken. Sainte-Claire Deville und F. Leblanc[1]) fanden dasselbe in Mengen von 1,62 bis 4,1 Proc. in den den Borsäure-Fumarolen Toskanas entströmenden gasförmigen Exhalationsprodukten.

Was die Bildung dieser Verbindung betrifft, so vereinigen sich beide Elemente nicht direct miteinander, selbst wenn man Schwefel in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas erhitzt; Scheele und H. Davy dagegen geben an, dass sich Schwefelwasserstoff bilde, wenn man Schwefel längere Zeit in Wasserstoff bis zum Verdampfen erhitzt oder Wasserstoffgas durch geschmolzenen Schwefel leitet. In reichlicher Menge bildet sich der Schwefelwasserstoff beim Zusammenbringen vieler Schwefelmetalle mit verdünnten Säuren indem sich die beiden Elemente, Schwefel und Wasserstoff, hierbei im *status nascens* vereinigen. Je nachdem man zur Zersetzung des Schwefelmetalles eine Sauerstoffsäure oder Halogensäure verwendet, ist der dabei stattfindende Vorgang ein anderer; im ersteren Falle bildet sich der Schwefelwasserstoff auf Kosten des Wasserstoffs des Hydratwassers der Säure, während der Sauerstoff des zersetzten Wassers das mit dem Schwefel verbunden gewesene Metall oxydirt, und die Sauerstoffsäure verbindet sich sofort mit dem gebildeten Metalloxyde; im letzteren Falle dagegen findet die Schwefelwasserstoffentwickelung auf Kosten des Wasserstoffs der Säure statt, indem das Radical z. B. Chlor derselben unmittelbar an das Metall tritt.

Zur Darstellung des Schwefelwasserstoffgases in den Laboratorien bedient man sich meistens des Einfach-Schwefeleisens, wie dasselbe z. B. auf der Okerhütte am Harz in grossen Mengen als Nebenproduct bei der Schwefelsäurebereitung aus Kiesen gewonnen wird; oder man bereitet sich dasselbe durch Erhitzen von 3 Thln. Eisenfeilspänen und 2 Thln. Schwefel in einem hessischen Tiegel (s. Eisensulfurete). Dieses Schwefeleisen bringt man am besten in erbsengrossen Stücken in eine Gasentwickelungsflasche, giebt die nöthige Menge Wasser zu, setzt hierauf den Kork mit einer Trichterröhre und einem Gasleitungsrohr auf, und giesst durch die Trichterröhre etwas verdünnte oder concentrirte Schwefelsäure, unter Vermeidung eines zu grossen Ueberschusses von letzterer hinzu. Durch Umschütteln befördert man die Vermischung der Säure mit dem Wasser und dadurch auch die Gasentwickelung. Man setzt niemals zuviel Säure auf einmal hinzu, sondern giesst dieselbe in kleinen Quantitäten ein, und immer erst dann, wenn die Gasentwickelung anfängt langsamer zu werden, im Ganzen auf 1 Thl. Schwefeleisen nicht mehr als 6 bis 8 Thle. Säure. Zu sehr rascher kurz anhaltender Entwickelung, kann man das aus Eisen und Schwefelblumen durch Erhitzen mit Wasser dargestellte Schwefeleisen benutzen, wobei die stürmische Gasentwickelung aber häufig lästig ist.

Wenn man das Schwefelwasserstoffgas über Wasser in einer pneumatischen Wanne auffangen will, so wendet man warmes Wasser an, welches weniger auflöst davon als kaltes, und soll es in ein Gasometer

---

[1]) Compt. rend. T. XLVII, p. 817.

gefüllt werden, so bringt man Salzwasser in dasselbe, worin es ebenfalls weniger löslich ist als in reinem Wasser. Da in Folge einer heftigen Gasentwickelung leicht Theilchen der Flüssigkeit aus der Entwickelungsflasche mechanisch mit übergerissen werden, so ist es in den meisten Fällen nöthig, das Gas vor seiner Anwendung durch eine Waschflasche mit Wasser zu leiten. Nach Beendigung der Gasentwickelung giesst man aus der Entwickelungsflasche die Eisenvitriollösung ab, welche auf Eisenvitriol verarbeitet werden kann, spült das noch unzersetzte Schwefeleisen mit Wasser ab, und lässt dasselbe zur weiteren Benutzung in der Flasche.

Das so dargestellte Schwefelwasserstoffgas ist in der Regel, in Folge eines Gehalts des Schwefeleisens an metallischem Eisen, durch freies Wasserstoffgas verunreinigt, was jedoch für die meisten Zwecke ohne allen Nachtheil ist. Anstatt der Schwefelsäure kann auch Chlorwasserstoffsäure zur Entwickelung genommen werden, in welchem Falle aber das Waschen des Gases unerlässlich ist wegen der mit übergehenden Chlorwasserstoffsäuredämpfe. Das Schwefeleisen lässt sich auch durch Schwefelmangan ersetzen, wobei man dann, wie beim Gebrauch von Schwefeleisen verfährt. Um ganz reines von Wasserstoff freies Schwefelwasserstoff darzustellen, wendet man das graue Schwefelantimon ($\text{Sb}\,S_3$), *Stibium sulphuratum nigrum* oder *Antimonium crudum* an; man erhitzt 1 Thl. des gepulverten Schwefelmetalls mit 5 bis 6 Thln. concentrirter Chlorwasserstoffsäure. Das auf diese Weise entwickelte, durch Wasser geleitete und darauf getrocknete Gas kann als völlig rein betrachtet werden. — Nach Reinsch erhält man auch Schwefelwasserstoff durch Erhitzen eines Gemenges von gleichen Theilen Schwefel und Rindertalg im Glaskolben, unter geringem Aufschäumen entwickelt sich reines Schwefelwasserstoffgas.

Für grössere Laboratorien sowie überhaupt für Chemiker, welche häufig mit grösseren Mengen von Schwefelwasserstoff arbeiten, eignet sich der grosse von Fresenius[1]) construirte Schwefelwasserstoffapparat, welcher mit einer einzigen Füllung den Bedarf an Schwefelwasserstoff auf einige Zeit liefern soll, und dann allerdings eine bedeutende Ersparung an Schwefeleisen und Säure gewährt, zugleich auch die Anwendung des Gases so bequem wie möglich macht, indem namentlich der üble Geruch auf ein Minimum reducirt wird. Die Einrichtung des Apparates ergiebt sich aus Fig. 59, welche den Durchschnitt des Entwickelungsapparates zeigt.

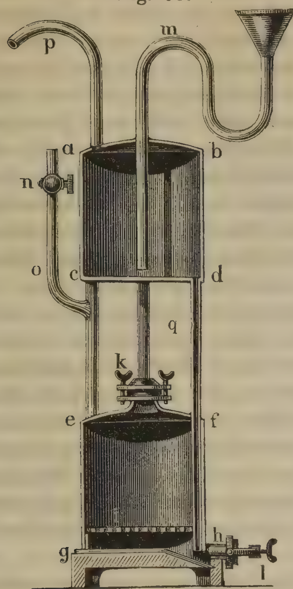
abcd und *efgh* sind zwei gleich grosse cylindrische Gefässe von Blei durch Hülfe eines Knallgasgebläses mit reinem Blei gelöthet, deren Durchmesser 30 Centim. und deren Höhe 33 Centim. beträgt; *i* ist ein Siebboden von Blei, welcher 4 bis 5 Centim. vom eigentlichen Boden entfernt ist und auf Bleifüssen ruht, welche ihn sowohl an den Seiten als namentlich auch in der Mitte stützen. Die zahlreichen Löcher im Siebboden haben einen Durchmesser von $1\frac{1}{2}$ Millimeter. Die bei *k* befindliche, 7 Centim. im Durchmesser haltende Oeffnung dient zum Einfüllen des Schwefeleisens; sie wird dadurch verschlossen, dass auf den breit abgedrehten Rand eine gefettete Lederscheibe und auf diese der breite Rand des platt abgedrehten Deckels mittelst

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVIII, S. 177; Fresenius: Anleitung zur qualitativen Analyse, Braunschweig 1856, S. 89.

dreier Flügelschrauben von Eisen oder Messing aufgepresst wird. *l* stellt die Oeffnung zum Ablassen der Eisenvitriollösung dar, und befindet sich an einer etwas vertieften Stelle des Bodens; sie hat 3 Centim. Durchmesser. Der Verschluss wird dadurch bewirkt, dass auf ihrem glatt abgedrehten breiten Bleirand ein ebenfalls glatt abgedrehter breiter und dicker Bleideckel mittelst einer Flügelschraube aufgepresst wird. Der Bügel, in welchem deren Mutter sitzt, ist beweglich und schlägt sich so herunter, dass derselbe von dem Strome der ausfliessenden Eisenvitriollösung beim Entleeren nicht getroffen wird. Die Einrichtung des Füllrohres *m* so wie die des Rohres *d h* ergiebt sich aus der Zeichnung; letzteres hat den Zweck, die Säure aus dem oberen Gefässe in das untere und aus diesem wieder in jenes zu führen, und ragt in die vertiefte Stelle des Bodens *g h*, ohne indessen auf dem Boden auf zu stehen. Das Rohr *c e* ist oben verschlossen und steht mit dem oberen Gefässe in keiner Weise in Verbindung; es ist bestimmt, das in *e f g h* entwickelte Gas durchzulassen, und ist zu dem Ende mit dem durch den Hahn *n* verschliessbaren Seitenrohre *o* versehen. Das unten und oben verschlossene Rohr *q* dient nur als Träger. Die Röhren haben sämmtlich 16 Millimeter im Lichten und dürfen nicht zu dünnwandig sein.

Fig. 59.



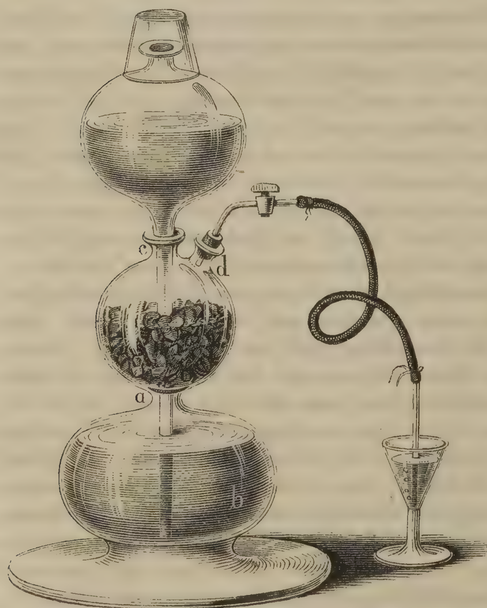
Soll der Apparat gefüllt werden, so bringt man durch die Oeffnung *k* 3,3 Kilogr. geschmolzenes Schwefeleisen in groben Stücken auf den Siebboden *i*, verschraubt *k* und *l* sorgfältig, schliesst den Hahn *n* und giesst durch den Trichter von *m* erst 7 Liter Wasser, darauf 1 Liter concentrirte englische Schwefelsäure und endlich nochmals 7 Liter Wasser. Die Luft in *a b c d* entweicht bei dem Einfüllen durch das Rohr *p*, auch wenn dieses schon mit Flaschen (s. unten) verbunden ist. Beim Oeffnen des Hahnes *n* und eines der an dem Gasleitungsrohr angebrachten Hähne fliesst die Säure durch das Rohr *d h* nach *e f g h*; aus *o* entweicht anfangs Luft, später Schwefelwasserstoffgas. An das Rohr *o* schliesst sich ein horizontales Rohr an, an dem verschiedene messingene Hähne, je nach Bedürfniss mehr oder weniger, angebracht sind. Zum Gebrauch befestigt man ein Gasleitungsrohr an einem dieser Hähne, und erhält nach Oeffnung dieses Hahns und des Haupthahns *n* einen anhaltenden Gasstrom; natürlich kann man das Gas zuerst durch eine Waschflasche treten lassen. Schliesst man die Hähne an dem horizontalen Gasleitungsrohr, so drückt das in *e f g h* entwickelte Gas die Säure durch *d h* in den oberen Behälter, das Schwefeleisen kommt ausser Berührung mit der Säure und die Entwickelung hört auf. Da indessen das Schwefeleisen noch mit Säure befeuchtet ist, und sich immer kleine Partikeln desselben ablösen, durch das Sieb fallen und dann mit dem Reste der Säure in Berührung bleiben, welche den Boden *g h* befeuchtet, so hört die Gasentwickelung niemals momentan auf. Durch das Rohr

o kann kein Gas mehr entweichen, letzteres übt daher zuletzt einen so starken Druck auf die in dem Reservoir befindliche Flüssigkeit, dass dieselbe durch *hd* in die Höhe steigt; das Gas gluckt dann durch die nun in *abcd* befindliche Säure und entweicht durch das Rohr *p*. Damit aber dieses Gas nicht verloren geht und die Luft verpestet, sind an diesem Rohr 3 Flaschen angebracht; die erste enthält Baumwolle und vertritt die Stelle einer Waschflasche, da aus einer gewöhnlichen mit Wasser gefüllten Waschflasche das Wasser sehr bald zurücksteigen würde; die zwei folgenden gleich grossen Flaschen sind jede halb mit Ammoniakflüssigkeit gefüllt, so dass die Gesammtflüssigkeit von jeder einzelnen der Flaschen völlig aufgenommen werden kann, was nothwendig ist, weil bei dem nachlassenden Druck die Flüssigkeit leicht zurücksteigt, und dann doch nicht in den Apparat selbst kommen kann. Man gewinnt also in diesen Flaschen nebenbei noch Schwefelammonium.

Wenn endlich die Gasentwickelung aufhört, so ist die Säure verbraucht, nicht aber auch das Schwefeleisen; denn dieses reicht für die doppelte Säuremenge hin. Man lässt daher die Eisenvitriollösung ab, indem man den Hahn *n*, einen der Hähne an der Leitung und den Verschluss bei *l* öffnet; nach Beendigung dieser Operation spritzt man die Bleiränder sorgfältig mit Wasser ab, verschliesst *l* wieder, reinigt die Schraube und füllt nun wieder durch *m* die obige Menge Wasser und Säure ein. — Die Säure darf nicht concentrirter als angegeben genommen werden, damit kein Eisenvitriol im Apparate auskrystallisirt (Fresenius).

Um für kleinere Fällungen beständig vorräthiges Schwefelwasserstoffgas zu haben, wird der von Kipp construirte Apparat, Fig. 60, empfohlen. Derselbe ist aus zwei Theilen zusammengesesetzt. Der untere Theil bildet zwei durch einen engen Hals bei *a* in Verbindung stehende ungleich grosse Kugeln, von welchen die untere grössere etwas platt gedrückte zur Aufnahme der verdünnten Säure, die obere kleinere zur Aufnahme des Schwefeleisens bestimmt ist. In den Hals *c* der letzteren schliesst luftdicht eingeschliffen die herabsteigende Röhre des oberen Theiles des Apparates; in dem Tubulus *d* sitzt mit einem Korke oder eingeschliffen ein gläserner Hahn. Um den Apparat zu füllen und in Gang zu setzen, schiebt man durch den Hals *c* ein ringförmiges Stück Le-

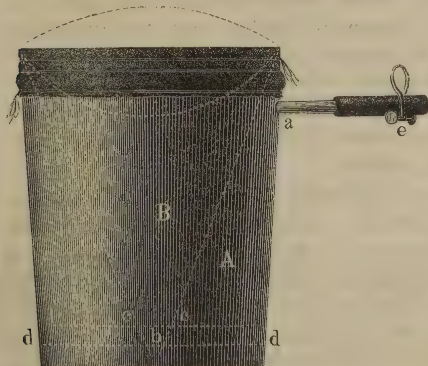
Fig. 60.



der oder Kautschuk in die mittlere Kugel, breitet dasselbe aus und steckt die Röhre des oberen Theiles durch das genau passende Loch dieses Ringes. Letzterer hat den Zweck, den bei *a* unvermeidlichen Spielraum soweit zu verschliessen, dass keine grösseren Stückchen Schwefeleisen in die untere Kugel fallen können. Alsdann füllt man die mittlere Kugel durch den Tubulus *d* mit möglichst grossen Stücken von geschmolzenem Schwefeleisen und setzt den gläsernen Hahn mit einem Korke ein. Hierauf wird die verdünnte Schwefelsäure (1 zu 6 bis 8) durch die Oeffnung der obersten Kugel eingegossen, bis diese sich gefüllt hat. Man öffnet den Hahn, lässt die Luft entweichen, und giesst so lange Säure nach, bis diese in das Schwefeleisen hineingedrungen ist; bei nunmehrigem Schliessen des Hahns findet die Gasentwickelung statt, und da das Gas nirgends entweichen kann, so drängt es die Säure durch die mittlere lange Röhre in die obere Kugel. Nach mehrmaligem Wiederholen dieser Manipulationen ist der Raum der mittleren Kugel mit reinem Schwefelwasserstoffgas gefüllt und der Apparat fertig. Die Gasleitungsröhre verbindet man zweckmässig durch eine längere vulcanisirte Kautschukröhre mit dem Hahn. Um nicht von dem übeln Geruche belästigt zu werden, ist die Oeffnung der oberen Kugel mit einem darüber gestülpten Glase bedeckt. Bei dem jedesmaligen Gebrauche hat man nur den Hahn zu öffnen, nachdem man die Glasröhre in die zu prüfende Flüssigkeit gebracht hat. Es stürzt dann sogleich ein so starker Strom Schwefelwasserstoffgas hervor, als zu einer Reaction hinreichend ist. Will man aber eine Flüssigkeit mit dem Gase sättigen, so regulirt man den Hahn so, dass das Gas in mässig starkem Strome entweicht, und die Flüssigkeit in der oberen Kugel einen festen Stand einnimmt. Ein solches Gleichgewicht stellt sich nach einiger Zeit immer schon von selbst her, indem die Säure so hoch in das Schwefeleisen hineinsteigt, bis die entwickelte Gasmenge gerade durch die Stellung des Hahns entweichen kann.

Einen anderen Schwefelwasserstoffapparat von sehr einfacher Construction hat v. Baumhauer[1]) angegeben. Ein kölnischer Hafen von Steingut (oder ein Glas von passender Form) Fig. 61, in dessen Oeffnung *a* eine Glasröhre festgekittet ist, welche durch einen Mohr'schen Quetschhahn *e* verschlossen werden kann, wird mit einem Trichter von Blei oder Thon verbunden, dessen oberer Rand eben so gross sein muss, wie der des Hafens, und dessen unteres Ende fast bis auf den Boden des Hafens reicht. Mit diesem Trichter ist bei *c* eine bleierne oder thönerne Platte mit aufwärts gebogenem Rande verbunden, welche zur Aufnahme des Schwefeleisens dient, und deshalb mit einer Menge kleiner Oeffnungen versehen ist. Der

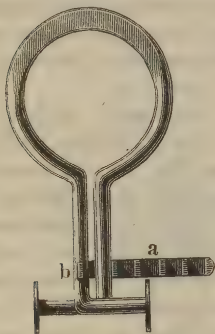
Fig. 61.



[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XC, S. 17.

Trichter ist zur Aufnahme der verdünnten Schwefelsäure bestimmt, und wird auf die Weise gefüllt, dass man denselben umkehrt, nachdem man ihn oben mit einer 1 Mm. dicken Kautschukkapsel verschlossen hat, und durch die Oeffnung *b* die Säure eingiesst. Beim abermaligen Umkehren hält man die Oeffnung *b* durch den Finger verschlossen. Hierauf bringt man auf die Platte *c* das in grobe Stücke zerschlagene Schwefeleisen, setzt alsdann den Trichter in den bis *d* ebenfalls mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten Hafen, und verschliesst zuletzt noch den Hafen mit der zum Verschluss des Trichters dienenden Kautschukkapsel, welche zu diesem Zwecke mit einem Rande versehen sein muss. Beim Gebrauche öffnet man den Hahn *e* und drückt mit der Hand auf die Kautschukplatte, welche alsdann die durch die weissen Punkte angedeutete concave Form annimmt; die Schwefelsäure tritt in den Raum *A*, kommt mit dem auf *c* befindlichen Schwefeleisen in Berührung und entbindet Schwefelwasserstoffgas. Beim Schliessen des Hahns *e* und nach Aufhören des Drucks auf die Kautschukplatte wird die Schwefelsäure in den Trichter *B* zurückgedrängt, und da das feuchte Schwefeleisen noch einige Zeit fortfährt Schwefelwasserstoffgas zu entwickeln, so wird durch den hierdurch ausgeübten Druck eine grössere Menge Schwefelsäure in den Trichter *B* gedrängt, in Folge dessen die Kautschukplatte nun eine convexe Form annimmt. Beim jedesmaligen Gebrauche öffnet man also den Hahn und drückt auf die Kautschukplatte; um jedoch einen anhaltenden und starken Gasstrom zu erzeugen, beschwert man diese Platte mit einer eisernen oder bleiernen Kugel. — Der Mohr'sche Quetschhahn *e* ist in Fig. 62 mit einer kleinen Abänderung gezeichnet, deren Zweck ein bequemeres Offenhalten bei verschiedener Weite der Oeffnung ist und die Stelle des von Mohr empfohlenen kleinen Keils vertritt. Das Stäbchen *a*, welches sich um ein Charnier drehen lässt, ist mit einigen Zähnen versehen, welche gegen das Stäbchen *b* drücken.

Fig. 62.



Kemp[1]) schliesst einen Glascylinder, der oben seitlich mit einem Hahn geschlossen ist, oben mit einer Glasplatte luftdicht; eine Oeffnung der Glasplatte ist mit einem Kork geschlossen, durch welchen ein Draht geht, an dem ein passendes Gefäss mit Schwefeleisen hängt, das mittelst des Drahtes höher oder niedriger gestellt werden, und so in die verdünnte Schwefelsäure, welche der Glascylinder enthält, eingetaucht, oder daraus heraufgezogen werden kann, wodurch man die Gasentwickelung regulirt.

Ausser den vorstehenden beschriebenen hat man noch verschiedene Apparate nach ähnlichem Princip construirt, wie man ähnliche Wasserstoff- und Kohlensäure-Apparate u. s. w. hat, welche Apparate den Vortheil der Ersparniss an Zeit und Material gewähren, wenn man häufig namentlich kleinere Mengen der Gase gebraucht. Bei allen Schwefelwasserstoffapparaten zeigt sich der Uebelstand, dass öftere Füllung nöthig ist, indem wie es scheint, das Schwefeleisen in den Apparaten

[1]) Chem. Gaz. 1854, p. 109; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXII, S. 191.

im feuchten Zustande sich bald verändert, und dann seine sehr schwache Gasentwickelung zeigt.

Der Schwefelwasserstoff ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses Gas von höchst unangenehmem Geruch, ähnlich dem der faulen Eier, deren Geruch eben durch die Gegenwart einer sehr geringen Menge dieser Verbindung bedingt ist. Sein specifisches Gewicht beträgt, nach Gay-Lussac und Thénard, 1,1912. 1 Vol. HS besteht aus 1 Vol. Wasserstoff = 0,069 und $^1/_2$ Vol. (oder $^1/_6$ Vol.) Schwefeldampf = 1,10, sein specif. Gewicht daher = 1,17. Dies Gas wirkt auf den thierischen Organismus sehr giftig; in sehr geringer Menge der atmosphärischen Luft beigemengt, kann dasselbe ohne Nachtheil eingeathmet werden; eine sehr unbedeutende Quantität des reinen Gases bewirkt beim Einathmen Ohnmachten und Asphyxie. Nach Faraday starben Vögel in einer Luft, welche $^1/_{1500}$, und ein Hund in einer Luft, welche $^1/_{800}$ dieses Gases enthielt. Das Schwefelwasserstoffgas ist sehr brennbar und brennt, an der Luft entzündet, mit blauer Flamme zu Wasser und schwefliger Säure. Wird dasselbe bei unvollständigem Luftzutritt angezündet, so scheidet sich unverbrannter Schwefel an den Wandungen des Gefässes ab; mit Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft gemengt, explodirt das Gemenge beim Anzünden mit grosser Heftigkeit. Das Gas unterhält die Verbrennung nicht. Es röthet Lackmustinctur, jedoch nur vorübergehend, die Röthung verschwindet an der Luft wieder.

Das Schwefelwasserstoffgas löst sich in Wasser; bei gewöhnlicher Temperatur absorbirt 1 Vol. Wasser ungefähr $2^1/_2$ bis 3 Vol. dieses Gases, bei 18° C. 2,5 Vol. (Saussure), bei 11° C. 3 Vol. (Gay-Lussac und Thénard). Alkohol nimmt das Gas in viel grösserer Menge auf als Wasser. Schönfeld[1]) und Carius[2]) haben absorptiometrische Versuche über die Löslichkeit des Schwefelwasserstoffgases, der Erstere in Wasser und der Letztere in Alkohol angestellt, deren Resultate in folgender Tabelle enthalten sind.

Temperatur.	Absorptionscoëfficienten für	
	Wasser.	Alkohol.
0°	4,3706	17,891
5	3,9652	14,776
10	3,5858	11,992
15	3,2326	9,539
20	2,9053	7,415
25	2,6041	5,623
30	2,3290	
35	2,0799	
40	1,8569	

Die wässerige Auflösung dieses Gases, das Schwefelwasserstoffwasser, findet in der analytischen Chemie häufig Anwendung. Zur Bereitung desselben leitet man das zuerst durch Wasser gewaschene Gas in ziemlich starkem Strome wechselsweise in die eine von zwei zur Hälfte mit Wasser gefüllten Flaschen, während man die andere,

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCV, S. 1. — [2]) Daselbst Bd. XCIX. S. 143.

mit dem Stöpsel verschlossene, schüttelt, fährt so bis zur völligen Sättigung fort, füllt darauf die eine Flasche ganz mit der Flüssigkeit und hebt sie in umgekehrter Stellung auf. Zweckmässig leitet man das gewaschene Gas durch mehrere mit einander verbundene und wasserenthaltende Wulff'sche Flaschen. Das Schwefelwasserstoffwasser ist eine klare farblose, nach faulen Eiern riechende Flüssigkeit, von fadem süsslichem Geschmack, welche beim Erhitzen das Gas vollständig entlässt. Bei Luftzutritt zersetzt sich dasselbe sehr rasch unter Abscheidung von etwas Schwefel, indem der Wasserstoff oxydirt wird. Chlor, Brom und Jod bewirken eine Ausscheidung von Schwefel, indem sich die entsprechenden Wasserstoffverbindungen dieser Elemente bilden; gleichzeitig entsteht dabei auch bisweilen Schwefelsäure in geringer Menge. Salpetersäure und Wasserstoffhyperoxyd wirken ebenfalls zersetzend darauf ein, ebenso schweflige Säure (unter Bildung von Schwefel und Pentathionsäure s. d. Art. S. 632) und selenige Säure (unter Abscheidung von amorphem Selen (s. d. Art.).

Das Schwefelwasserstoffgas gehört zu den Gasen, welche sich durch Druck und Kälte zu einer Flüssigkeit verdichten lassen; bei — 85⁰,5 C. wird dasselbe sogar in eine weisse krystallinische Masse verwandelt. Der Druck den der flüssige Schwefelwasserstoff ausübt, beträgt nach Faraday bei:

Temperatur	Atmosphären	Temperatur	Atmosphären
— 70⁰ C.	1,09	— 18,89⁰ C.	5,96
— 50	2,00	— 3,33	6,36
— 40	2,86	+ 8,89	13,70
— 31	3,95	+ 11,11	14,60

Zur Darstellung von flüssigem Schwefelwasserstoff setzt man den Gasentwicklungsapparat mit einer Gaspumpe in Verbindung, welche das Gas sowohl einsaugen als zusammenpressen kann. Die zum Einsaugen des Gases dienende Oeffnung der Pumpe verbindet man mit dem Gasentwickelungsapparat, während eine andere Oeffnung derselben das eingesogene Gas in einen kleinen dickwandigen in einer Kältemischung befindlichen Kolben leitet, dessen Hals von der Wölbung an zu einer oben weiteren Trichterröhre ausgezogen ist. Wenn derselbe bis zu $^3/_4$ seines Inhalts mit dem verflüssigten Schwefelwasserstoff angefüllt ist, verschliesst man die Röhre luftdicht. Diese Operation kann jedoch wegen des sehr starken Druckes von Innen nicht durch Zuschmelzen vor der Lampe ausgeführt werden; man bringt daher in den oberen weiteren Theil der Röhre eine kleine Mastixkugel, bevor man das Rohr an die Pumpe befestigt, welche das Eintreten des Gases durchaus nicht hindert. Um nun die Röhre luftdicht zu verschliessen, braucht man nur das Harz zu schmelzen und dann den Stempel der Pumpe noch einmal herabzustossen, wodurch der geschmolzene Mastix in den engeren Theil der Röhre gepresst wird, und nach dem Erhärten einen vollkommen luftdichten Verschluss bewirkt. — Nach Faraday stellt man den flüssigen Schwefelwasserstoff auf folgende Weise dar: Man bringt in den kürzeren und verschlossenen Schenkel einer starken unter einem Winkel gebogenen Glasröhre concentrirte Chlorwasserstoffsäure, schiebt etwas zusammengewickelte Platinfolie darüber, füllt den längeren Schenkel mit Schwefeleisen und schmilzt denselben zu. Hierauf richtet man den kürzeren Schenkel in die Höhe, damit die Säure zu dem Schwefeleisen treten kann, um das Schwefelwasserstoffgas zu entwickeln, und lässt das

Ganze einen bis zwei Tage in dieser Stellung, worauf man den kürzern Schenkel in eine Kältemischung taucht und den längeren nöthigenfalls durch warmes Wasser etwas erwärmt. Der condensirte Schwefelwasserstoff sammelt sich nach und nach in dem kürzeren Schenkel an. Bei dieser Darstellung muss das Schwefeleisen, nach Niemann, durch wiederholtes Glühen mit Schwefel sorgfältig von allem metallischen Eisen befreit werden, weil das im anderen Falle sich entwickelnde Wasserstoffgas ein Zersprengen der Röhre verursacht. —

Endlich kann man zur Darstellung von flüssigem Schwefelwasserstoff auch die Eigenschaft des Wasserstoffpersulfids benutzen, sich allmälig in Schwefel und Schwefelwasserstoff zu zersetzen. Man bringt zu diesem Zwecke den Wasserstoffschwefel auf den Boden eines ungefähr unter einem rechten Winkel gebogenen starken Glasrohrs und schliesst den vorher ausgezogenen Theil des letzteren vor der Lampe. Der Wasserstoffschwefel zerfällt allmählig in Schwefel und Schwefelwasserstoffgas, wobei sich jedoch bei Gegenwart von Wasser, nach Wöhler, auch farblose Krystalle von Schwefelwasserstoffhydrat bilden. Das in dem leeren Schenkel der Röhre sich ansammelnde Schwefelwasserstoffgas wird endlich unter seinem eigenen Drucke zu einer Flüssigkeit verdichtet. Von dem abgeschiedenen Schwefel lässt sich dieselbe leicht dadurch trennen, dass man den anderen Schenkel in eine Kältemischung taucht, wodurch der Schwefelwasserstoff dahin überdestillirt und sich ansammelt.

Der auf die eine oder andere Weise condensirte Schwefelwasserstoff bildet ein klares farbloses, sehr dünnflüssiges Liquidum, von ziemlich starkem Lichtbrechungsvermögen; sein specifisches Gewicht beträgt 0,9. Es löst in der Wärme Schwefel, welcher beim Erkalten sich wieder in durchsichtigen, gelben Warzen ausscheidet (Niemann).

Schwefelwasserstoffhydrat [1]). Nach Wöhler bilden sich bei der Darstellung von flüssigem Schwefelwasserstoff, durch Zersetzung von Wasserstoffschwefel in einem zugeschmolzenen Rohre, bisweilen farblose wasserhelle Krystalle, welche wie eine dünne Eisschicht die ganze innere Wand des Rohres bedecken, aber beim Oeffnen des letzteren unter Aufkochen, augenblicklich verschwinden. Er hält dieselben für ein Hydrat des Schwefelwasserstoffs. Die Bedingung für die Bildung dieses Hydrats scheint darin zu bestehen, dass man mit säurefreiem Wasserstoffschwefel eine geringe Menge Wasser mit einschliesst, und dieses dadurch unter dem Drucke des condensirten Schwefelwasserstoffs, also unter einem Druck von 17 Atmosphären, mit diesem in Berührung bringt. Unter diesem Druck erhält sich das Hydrat bei gewöhnlicher Temperatur; taucht man aber das Rohr in Wasser von 30° C., so entsteht in der krystallinischen Masse sogleich ein heftiges Aufbrausen, und nach wenigen Augenblicken ist sie verschwunden, entsteht aber wieder, wenn das Rohr die gewöhnliche Lufttemperatur wieder angenommen hat. — Diese Verbindung entsteht ferner, wenn man bei einer Temperatur von — 18° C. Schwefelwasserstoff durch Weingeist leitet, welcher nur soviel Wasser beigemischt enthält, dass dieses bei — 18° C. nicht herausfriert (Wöhler).

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXIII, S. 125; Bd. LXXXV, S. 376.

Der Schwefelwasserstoff vereinigt sich auch mit Sulfobasen (z. B. KS) zu Sulfhydraten (KS . HS), Verbindungen die den Basenhydraten entsprechen; der Schwefelwasserstoff erscheint hiernach als das Analogon von Wasser, während er durch sein Verhalten gegen die Metalloxyde sich den Halogensäuren anschliesst.

Das Schwefelwasserstoffgas wird unter mannigfaltigen Umständen sehr leicht in seine Bestandtheile zerlegt. Leitet man es durch eine glühende Porcellanröhre, so scheidet sich Schwefel ab und Wasserstoffgas wird frei; dieselbe Wirkung übt der galvanische Strom aus. Sauerstoff sowie solche Sauerstoffverbindungen, welche ihren Sauerstoff leicht abgeben, wirken ebenfalls in der Weise zersetzend, dass sie den Wasserstoff oxydiren und dadurch die Abscheidung von Schwefel herbeiführen. Daher rührt dann auch die Trübung des Schwefelwasserstoffwassers in Folge von sich ausscheidendem Schwefel in Berührung mit Luft. Bei der Oxydation von feuchtem Schwefelwasserstoffgas an der Luft bildet sich zuweilen Schwefelsäure (Dumas). Bringt man Schwefelwasserstoff zusammen mit Jodsäure, Bromsäure, salpetriger Säure, Untersalpetersäure, Chromsäure und chloriger Säure, so findet ebenfalls obige Zersetzung statt. Bei der Einwirkung von unterchloriger Säure und rauchender Salpetersäure ist die Oxydation des Wasserstoffs sogar von einer Entflammung und Explosion begleitet. Chlor, Jod und Brom wirken ebenfalls sehr energisch auf Schwefelwasserstoff ein, unter Bildung der entsprechenden Wasserstoffverbindungen und Abscheidung des Schwefels. Diese Wirkung benutzend, reinigt man durch Schwefelwasserstoff verpestete Räume sehr zweckmässig und rasch durch Chlorwasser oder Chlorkalk. Bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Chlorgas wird der Schwefel in Chlorschwefel verwandelt. Concentrirte Schwefelsäure absorbirt etwas Schwefelwasserstoffgas, unter Bildung von schwefliger Säure und Abscheidung von Schwefel; verdünnte Schwefelsäure dagegen ist ohne Wirkung. Jodsaure Alkalien werden durch Schwefelwasserstoff in Jodmetalle verwandelt, unter Abscheidung von Schwefel und gleichzeitiger Bildung von etwas Schwefelsäure; bromsaure Alkalien verhalten sich ebenso. Eisenoxydlösungen, sowie Eisenchloridlösungen werden durch Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel in Eisenoxydullösungen, resp. Eisenchlorürlösungen verwandelt. Schweflige Säure zersetzt sich mit Schwefelwasserstoff unter Bildung von Pentathionsäure.

Mehrere Metalle, wie Kupfer, Silber, Quecksilber, haben eine so energische Verwandtschaft zu dem Schwefel, dass sie den Schwefelwasserstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzen, indem sie sich mit dem Schwefel desselben zu Schwefelmetall verbinden und den Wasserstoff frei machen. Das Anlaufen der Silberwaaren, sowie der Kupfergeschirre in einer schwefelwasserstoffhaltigen Atmosphäre beruht eben darauf, dass sich auf der glänzenden Oberfläche dieser Metalle eine äusserst dünne Schicht von Schwefelmetall bildet. Andere Metalle wirken erst in höherer Temperatur zersetzend auf den Schwefelwasserstoff; so bildet sich beim Erhitzen von Zinn in Schwefelwasserstoffgas, unter Licht- und Wärmeentwickelung, Schwefelzinn und Wasserstoff wird frei. Kalium und Natrium zerlegen nur die Hälfte des Gases, unter Bildung von Schwefelalkalimetall, das sich mit der anderen Hälfte des Gases zu einem Sulfhydrat verbindet.

Von ausserordentlich grosser Wichtigkeit für die analytische Che-

mie ist die Wechselwirkung, welche beim Zusammentreffen von Metalloxyden und ihren Salzen mit Schwefelwasserstoff stattfindet. Es bilden sich nämlich dabei häufig Schwefelmetalle, indem der Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs sich entweder mit dem Sauerstoff des Metalloxyds zu Wasser, oder, wenn das Metall an Chlor, Brom, Jod, Fluor oder Cyan gebunden war, mit dem betreffenden Halogen zu einer Wasserstoffsäure vereinigt. In manchen Fällen jedoch wird die Bildung von Schwefelmetall durch die bei diesem Processe freiwerdende Säure verhindert; giebt man aber vorher zu dieser Lösung freies Kali oder Ammoniumoxyd, so dass die deplacirte Säure sogleich dadurch neutralisirt wird, so kann das Schwefelmetall sich bilden. Sehr häufig scheidet es sich als unlöslicher Niederschlag aus, in einigen Fällen indessen bleibt auch das gebildete Schwefelmetall als solches in Lösung.

Nach diesem verschiedenen Verhalten des Schwefelwasserstoffs gegen Lösungen der Metallsalze, zerfallen sämmtliche Metalle in drei ziemlich scharf von einander getrennte Classen.

A. Metalle, die aus sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden, und deren Schwefelmetalle in verdünnten Säuren nicht löslich sind.

a. In Schwefelammonium unlösliche Schwefelmetalle bildend:

Blei,	Silber,	Rhodium,
Kupfer,	Quecksilber,	Ruthenium.
Wismuth,	Palladium,	
Kadmium,	Osmium,	

b. in Schwefelammonium lösliche Schwefelmetalle bildend:

Zinn,	Gold,	Molybdän,	Wolfram,
Antimon,	Platin,	Selen [1]),	Vanadin.
Arsen,	Iridium,	Tellur,	

B. Metalle, die aus neutraler Lösung durch Schwefelammonium, so wie aus alkalischer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt werden.

a. Als Schwefelmetalle:

Mangan,	Nickel,	Zink,
Eisen,	Kobalt,	Uran.

b. Als Oxydhydrate:

Aluminium,	Cerium,	Chrom,
Beryllium,	Lanthan,	Titan,
Thorium,	Didym,	Tantal,
Ytrium,	Erbium,	Niobium.
Zirkonium,	Terbium,	

C. Metalle, deren Schwefelverbindungen in Wasser löslich sind, die daher weder durch Schwefelwasserstoff noch durch Schwefelammonium gefällt werden:

Barium,	Kalium,
Strontium,	Natrium,
Calcium,	Lithium,
Magnium,	Ammonium.

[1]) Selenige Säure wird als Selen (s. d. Art.) gefällt.

Der Schwefelwasserstoff lässt sich, selbst bei Gegenwart von sehr geringen Mengen, so leicht durch den charakteristischen Geruch erkennen, dass man in den meisten Fällen kaum eines anderen Mittels zu seiner Entdeckung bedarf. Will man sich jedoch noch durch eine andere Reaction von der Anwesenheit desselben überzeugen, so kann man die schwefelwasserstoffhaltige Flüssigkeit mit essigsaurem Bleioxyd oder Silbersalzlösung versetzen, in welchem Falle augenblicklich ein schwarzer Niederschlag von Schwefelblei oder Schwefelsilber entsteht. Um Spuren von Schwefelwasserstoffgas in einem Gasgemenge zu erkennen, hängt man ein mit Bleioxydlösung getränktes Papier in dem Gase auf und beobachtet, ob eine Bräunung desselben eintritt.

Den Schwefelwasserstoff bestimmt man im freien Zustande, namentlich in Schwefelwässern, am leichtesten und mit grosser Genauigkeit mittelst Jodes durch Maassanalyse; auch kann man den darin enthaltenen Schwefel zum Behufe seiner Bestimmung in schwefelsauren Baryt überführen und diesen wägen (s Art. Schwefel, Bestimmung S. 439).

Zur volumetrischen Bestimmung des Schwefelwasserstoffgases, namentlich in Mineralwässern, benutzte Dupasquier zuerst das Jod, er wandte es in alkoholischer Lösung an; Bunsen[1]) hat die Bedingungen ermittelt, um mittelst Jod Schwefelwasserstoff genau bestimmen zu können. Schwefelwasserstoff wird durch Jod in ausgeschiedenen Schwefel und Jodwasserstoff verwandelt, $HS + I = HI + S$. Diese Bestimmung ist nur dann genau, wenn die Menge des Schwefelwasserstoffes in der wässerigen Lösung 0,04 Proc. nicht übersteigt; indem bei Anwendung concentrirter Lösungen eine rothe Färbung des Stärkmehls eintritt, und erst bei stärkerer Verdünnung die charakteristische blaue Farbe der Jodstärke sichtbar wird (Mohr[2]). Man verdünnt daher ein bekanntes Volumen des Schwefelwasserstoffwassers mit der hinreichenden Menge ausgekochten Wassers, welches in einem verschlossenen Gefässe erkaltete. Wenn die Jodlösung zu dem hinreichend verdünnten, mit Stärkelösung versetzten Schwefelwasserstoffwasser gelangt, so entsteht an der Berührungsstelle beider Flüssigkeiten die blaue Farbe der Jodstärke, welche indessen im Anfang durch Umschütteln wieder verschwindet. Gleichzeitig tritt in Folge von ausgeschiedenem Schwefel eine Trübung der Flüssigkeit ein. Man lässt so lange, zuletzt aber nur tropfenweise, Jodlösung hinzufliessen, bis die blaue Farbe eben nicht mehr verschwindet und giesst dann ab. Nach einiger Zeit verschwindet indessen die blaue Farbe doch wieder, wahrscheinlich in Folge einer Einwirkung des ausgeschiedenen Schwefels auf das freie Jod. Unterwirft man kurz hinter einander gleiche Mengen desselben Schwefelwasserstoffwassers der Analyse, und beobachtet dabei nicht jedesmal dieselbe Verdünnung und dieselbe Art des Vermischens, so erhält man, nach Mohr, jedesmal verschiedene Resultate.

Man gebraucht hierzu eine Jodlösung, welche in $1/2$ CC. 0,0025387 Grm. reines Jod enthält und findet nach Ablesung der verbrauchten Bürettengrade der Jodlösung die Menge des vorhandenen Schwefelwasserstoffes x aus der Formel: $x = \frac{P . HS}{p . J}$ at, worin P das Ge-

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVI, S. 278. Vergl. 2. Aufl. des Handwörterb. Bd. I, S. 907. — [2]) Lehrb. d. Titrirmethode, S. 302.

sammtvolumen des mit ausgekochtem Wasser bis zur verlangten Concentration verdünnten Schwefelwasserstoffwassers, p das hiervon abgemessene Volumen, welches mit Stärkelösung versetzt wird, t die zur Zersetzung nöthige Anzahl der Bürettengrade von Jodlösung und a die in 1 Bürettengrade (1/2 CC.) enthaltene Menge reines Jod bezeichnet.

Um den Gehalt an Schwefelmetall in solchen Schwefelwassern, deren Temperatur 75° C. und darüber ist, in denen sich also keine blaue Jodstärke bilden kann, zu bestimmen, verfährt Filhol[1]) in der Weise, dass er umgekehrt das Mineralwasser aus einer Bürette in eine titrirte Lösung von Jodstärke bis zur vollständigen Entfärbung der letzteren tropft. Der Gehalt der Jodstärke muss vor jedem Versuche festgestellt werden. Dieses geschieht mittelst Schwefelwasserstoffwasser von bekanntem Gehalte oder noch einfacher mittelst einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron, deren Titer man ein für allemal mit verdünntem Schwefelwasserstoffwasser vergleichend festgestellt hat. Löst man nun 0,100 Grm. Jodstärke in 1 Liter Wasser auf, so erhält man eine dunkelblaue Flüssigkeit, welche 0,010 Grm. Jod, entsprechend 0,003 Grm. Schwefelnatrium enthält. Soll nun z. B. ein Wasser analysirt werden, welches, wie dies bei Schwefelwassern von mittlerer Stärke der Fall zu sein pflegt, in 1 Liter 0,05 Grm. Schwefelalkalimetall enthält, so sind zur Entfärbung von 1 Liter Jodstärkelösung 60 CC. des Wassers erforderlich und da diese 60 CC. gleich 600 Bürettegrade sind, so beträgt ein Fehler von 1 Raumtheil nicht mehr als 0,005 Milligrm. des Schwefelmetalls.

Ein anderes Verfahren der volumetrischen Bestimmung des Schwefelwasserstoffes, welches von Mohr[2]) eigentlich nur als Controle der Bunsen'schen Methode bestimmt war, bietet jedoch so viele Garantien der Genauigkeit, dass man dasselbe an die Stelle jener Methode geradezu setzen darf. Es beruht auf der Umsetzung von arseniger Säure und Schwefelwasserstoff zu Arsensulfid und Wasser: $AsO_3 + 3\,HS = AsS_3 + 3\,HO$. 123 Thle. Schwefelarsen sind also das Aequivalent von 3 Aeq. oder 51 Thln. Schwefelwasserstoff. Nun kann zwar das Schwefelarsen in kleinern Mengen nicht mit Sicherheit gewogen und bestimmt werden, dagegen lässt sich die Menge des in dem Schwefelarsen vorhandenen Schwefels und Arsens sehr leicht durch Messen der nicht gefällten arsenigen Säure bestimmen[3]).

Man bedarf hierzu einer Normallösung von arseniger Säure, welche 4,940 Grm. AsO_3 im Liter enthält und einer Lösung von Jod in Jodkalium, welche 1,269 Grm. Jod enthält, deren jedesmalige Stärke sich schnell mittelst der Normal-Arsenlösung ermitteln lässt. Wenn, wie bei den gewöhnlichen Oxydationsanalysen, die arsenige Säure in Arsensäure übergeht, so nimmt sie 2 Aeq. Sauerstoff auf; wird sie dagegen durch Schwefelwasserstoff zersetzt, so giebt sie 3 Aeq. Sauerstoff ab. Sie wirkt demnach in diesem Falle 1,5 mal so stark, als im ersten Falle, nämlich 3 : 2; daher muss dann auch das Aequivalentgewicht des Schwefelwasserstoffes bei der Berechnung anderthalbmal in Anrechnung gebracht werden: 1,5 . 0,0017 = 0.0025.

Das Mohr'sche Verfahren besteht nun darin, dass man aus der

---

[1]) Compt. rend. T. XLI, p. 698 u. Jahresber. v. Liebig u. Kopp f. 1855, S. 787.
[2]) Lehrbuch der chemisch-analyt. Titrirmethode, S. 302, ff. — [3]) Siehe Handwörterb. 2. Aufl. Bd. II. 1, S. 215.

Bürette eine bestimmte Menge der Zehendnormal-Arsenlösung in ein 300 CC. Glas einfliessen lässt und dann das mit der Pipette gemessene Schwefelwasserstoffwasser direct hinzu bringt. Hierauf schüttelt man die meistens ganz farblos gebliebene Flüssigkeit tüchtig um, setzt einige Tropfen reiner Chlorwasserstoffsäure bis zur deutlich sauren Reaction hinzu und erhält dann einen Niederschlag von Schwefelarsen. Die vollkommen farblose Flüssigkeit darf nicht nach Schwefelwasserstoff riechen. Alsdann füllt man die 300 Cubikcentimeter-Flasche bis an die Marke mit Wasser an, welches nicht ausgekocht zu sein braucht, filtrirt durch ein trocknes Filter in ein gleichfalls trocknes Glas und überzeugt sich durch eine vorläufige Probe mit Schwefelwasserstoff ob das klare Filtrat auch noch arsenige Säure enthält. Von diesem Filtrate misst man 100 CC. ab, bringt die Flüssigkeit in einen Mischkolben, sättigt die freie Säure durch doppeltkohlensaures Natron, setzt Stärkelösung hinzu und misst die vorhandene arsenige Säure mit Jodlösung ab.

Angenommen, man habe eine Jodlösung von solcher Stärke, dass 38,5 CC. derselben gleich 10 CC. arsenigsaurem Natron wären, und man hätte zu 10 CC. Arseniklösung 20 CC. Schwefelwasserstoffwasser gesetzt, und 100 CC. des mit doppelt kohlensaurem Natron versetzten Filtrats vom Schwefelarsen hätten bis zur eintretenden bleibenden blauen Farbe 11 CC. Jodlösung verlangt, so betrüge dieses also für 300 CC. = 33 CC. Jodlösung. Zieht man diese von 38,5 ab, so bleiben 5,5 CC., welche 1,43 CC. arsenigsaurem Natron entsprechen, und diese weiter mit 0,0025 multiplicirt, geben 0,0036465 Grm. Schwefelwasserstoff.

Monier[1]) empfiehlt zur Bestimmung sehr kleiner Mengen von Schwefelwasserstoff, denselben in überschüssige Kalilauge zu leiten, und das gebildete Schwefelkalium durch Titriren mit sehr verdünntem übermangansaurem Kali zu bestimmen. Um das zu untersuchende Gas von etwa anhängendem Staub oder flüchtigen organischen Substanzen zu reinigen, soll man dasselbe vorher durch mehrere U-förmige Röhren leiten, welche mit angesäuertem Wasser befeuchtetes Glaspulver enthalten.

Die Bestimmung von Schwefelwasserstoff neben andern Säuren hat keine Schwierigkeit, entweder lassen diese sich durch Barytsalz fällen, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure und andere, oder man kann den Schwefelwasserstoff in Schwefelsäure verwandeln, um ihn mit Barytsalz abzuscheiden, oder ihn unmittelbar durch Metallsalze, Blei-, Silber- und Kupfersalze als Schwefelmetall abscheiden, und darin den Schwefel bestimmen (vergl. S. 438).

Wasserstoffpersulfid.

Wasserstoffsupersulfid, Wasserstoffschwefel, hydrothionige Säure, *Hydrure de soufre*, *Soufre hydrogené*. Zusammensetzung: HS_2 oder HS_5; wahrscheinlich existiren beide Verbindungen. Eine schwefelreichere Verbindung des Schwefels mit Wasserstoff wurde zuerst von Scheele 1777 beobachtet, und später von Berzelius, Thénard und Liebig genauer untersucht. Sie bildet sich, wenn man die Lösung eines Polysulfurets von Kalium, Natrium oder Calcium in überschüssige Chlorwasserstoffsäure giesst, wonach es wahrscheinlich

[1]) Compt. rend. T. XLVII, p. 998; Chem. Centralbl. 1859, Nr. 191.

ist, dass die Zusammensetzung des resultirenden Products von der Schwefelstufe des angewandten Polysulfurets abhängig ist; z. B. $KS_5 + HCl = KCl + HS_5$ und $KS_2 + HCl = KCl + HS_2$.

Zur Darstellung des Wasserstoffschwefels schmilzt man, nach Liebig, 2 Thle. kohlensaures Kali und 1 Thl. Schwefel zusammen, kocht die wässerige Lösung der Masse mit Schwefel, bis sich nichts mehr davon löst, und giesst dieselbe, nachdem sie sich klar abgesetzt hat, langsam in ein lauwarmes Gemisch aus gleichen Theilen Chlorwasserstoffsäure und Wasser. Oder auch man kocht concentrirte Kalilauge mit Schwefel und giesst die entstandene Lösung in die Säure; oder man kocht 1 Thl. gebrannten und gelöschten Kalk mit 2 Thln. Schwefel und 16 Thln. Wasser, und giesst die erkaltete und filtrirte Lösung in überschüssige verdünnte Chlorwasserstoffsäure. Nach Thénard kocht man den Kalk längere Zeit mit überschüssigem Schwefel, und giesst das Filtrat langsam, unter Umrühren, in ein Gemisch von 1 Thl. käuflicher Chlorwasserstoffsäure und 2 Thln. Wasser. — Oder man kocht 1 Thl. Kalk mit 1 Thl. Schwefel und 16 Thln. Wasser, und giesst das Filtrat in sein halbes Volumen eines Gemisches aus 2 Thln. rauchender Chlorwasserstoffsäure und 1 Thl. Wasser (Liebig). In allen Fällen muss immer überschüssige Säure vorhanden sein und man muss deshalb das gelöste Sulfuret langsam und unter fortwährendem Umrühren in die Säure giessen, nicht umgekehrt die Säure zu der alkalischen Lösung, weil sonst Schwefelmilch sich abscheiden würde. Das nach allen diesen Bereitungsweisen erzielte Product ist stets mehr oder weniger durch Schwefel verunreinigt, da sich neben den Polysulfureten auch stets unterschwefligsaure Salze bilden, und die unterschweflige Säure durch die Chlorwasserstoffsäure in schweflige Säure und Schwefel zerlegt wird. Um ein unterschwefligsäurefreies Polysulfuret zu erhalten, kann man schwefelsaures Natron oder schwefelsauren Kalk mit Kohle schmelzen oder glühen, die Masse mit Wasser übergiessen und mit Schwefel kochen. —

Der Wasserstoffschwefel scheidet sich stets in feinen Tröpfchen aus, welche die Flüssigkeit milchig erscheinen lassen, und sich allmälig auf dem Boden des Gefässes zu einer öligen Schicht vereinigen. Zur Trennung von der übrigen Flüssigkeit schüttet man das Ganze in einen grossen Trichter; nachdem sich der Wasserstoffschwefel in der Spitze angesammelt hat, kann er abgelassen werden.

Das Wasserstoffpersulfid ist ein gelbes ölartiges Liquidum, schwerer als Wasser und in demselben zu Boden sinkend. Bei geringerem Schwefelgehalt besitzt dasselbe die Consistenz eines flüchtigen, bei grösserem die eines fetten Oels und hat im letzteren Falle ein specifisches Gewicht von 1,769 (Thénard). Es riecht eigenthümlich widrig, schwefelartig, reizt Nase und Augen, schmeckt süss bitterlich und erzeugt auf der Haut einen weissen Fleck. Angezündet verbrennt dasselbe mit blauer Flamme. Der Wasserstoffschwefel zeigt nur einen geringen Grad von Beständigkeit; er kann sich nur aus sauren Flüssigkeiten unzersetzt ausscheiden und darin sich einige Zeit erhalten, in einer alkalischen Lösung zerfällt er sehr rasch in Schwefelmilch und Schwefelwasserstoff. Ueberhaupt zeigt diese Verbindung eine sehr grosse Analogie mit dem Wasserstoffsuperoxyd, indem sie durch eine Menge von Körpern, fast durch dieselben welche jenes in Wasser und in Sauerstoff zerlegen, in Schwefelwasserstoff und Schwefel zersetzt wird,

wie z. B. Kohlenpulver, Platin, Iridium, Gold, Goldoxyd, Braunstein und Silberoxyd. Tröpfelt man das Wasserstoffpersulfid auf Silberoxyd, so erfolgt die Zersetzung augenblicklich und mit Feuererscheinung (Thénard). Bei Gegenwart von Wasser zerfällt die Verbindung schon bei gewöhnlicher Temperatur allmälig in Schwefelwasserstoff und Schwefel; im vollkommen trockenen Zustande über Chlorcalcium hält sie sich in einer zugeschmolzenen Glasröhre unverändert (Bunsen); enthält dieselbe aber noch etwas Wasser, so zersetzt sie sich in Schwefel, welcher sich in durchsichtigen Krystallen abscheidet, und in flüssigen Schwefelwasserstoff, nebst einem Hydrate des letzteren. Bei Luftzutritt findet dieselbe Zersetzung statt, das Schwefelwasserstoffgas entweicht und der Schwefel bleibt zurück, wodurch die Masse nach und nach dickflüssiger und ganz fest wird. — Aether löst das Wasserstoffpersulfid auf, aber aus der Lösung scheiden sich alsbald Krystalle von Schwefel ab.

Gr.

Schwefelwasserstoffäther, syn. mit Aethylsulfür.

Schwefelwasserstoffhydrat s. S. 697.

Schwefelwasserstoffsäure s. Schwefelwasserstoff.

Schwefelwasserstoffsaure Salze s. Sulfide.

Schwefelwasserstoff-Schwefeläthyl s. Aethylsulfhydrat (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 311).

Schwefelwasserstoff, schwefelhaltender, syn. mit Wasserstoffpersulfid S. 702.

Schwefelwasserstoffurensulfid syn. Schwefelcyanwasserstoff - Schwefelwasserstoff von Zeise (s. unter Ammoniumsulfocyanhydrat Zersetzungen durch Säuren (2te Aufl. Bd. I, S. 750) und unter Sulfocarbaminsäure.

Schwefelwasserstoffwasser s. unter Schwefelwasserstoff (S. 695).

Schwefelwasserstoffweinäther, syn. mit Aethylsulfhydrat (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 311).

Schwefelweinöl oder Thialöl nennt Zeise das Aethylbisulfuret, (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 320.)

Schwefelweinsäure, syn. mit Aetherschwefelsäure (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 235).

Schweflige Säure s. unter Schwefelsäuren (S. 582).

Schweinebrod s. Cyclamen europaeum.

Schweinedistel s. Sonchus.

Schweinefett, Schweineschmalz s. unter Fette. (Bd. III, S. 111.)

Schweinfurter Grün. Die bekannte grüne, hauptsäch-

lich aus arsenigsaurem und essigsaurem Kupferoxyd (s. Bd. III, S. 703) dargestellte Farbe.

Schweiss der Menschen[1]). Unter Schweiss versteht man bekanntlich das tropfbarflüssige Secret der Schweissdrüsen. Letztere sind einfache mit einem Epithel ausgekleidete Gänge, die im Unterhautbindegewebe mit blindem Ende entspringen, und daselbst knäulförmig gewunden sind. Sie communiciren nicht, sind von einem feinen Capillargefässnetz an ihrem knäulförmigen Ende umsponnen, und durchdringen in ihrem Verlaufe leicht gewunden die Oberhaut manchmal mit einer trichterförmigen Erweiterung. Ihr Secret, der Schweiss, stellt beim Menschen eine farblose dünne etwas salzig schmeckende Flüssigkeit dar, welche je nach der Hautfläche, von der sie stammt, einen eigenthümlichen mehr oder minder intensiven Geruch besitzt. Die Reaction des normalen frischen Schweisses ist sauer; nach den Angaben von Favre und Gillibert d'Hercourt würden bei reichlicher Schweisssecretion die zuerst secernirten Partien stärker sauer reagiren, als die späteren, die zuweilen neutral oder wohl gar alkalisch reagiren sollen. Um den Schweiss in einer zur chemischen Untersuchung hinreichenden Menge und möglichst rein zu gewinnen, wurden verschiedene Methoden angewendet. Anselmino schloss seinen Arm 5 bis 6 Stunden luftdicht in einen Glascylinder ein, Schottin und O. Funke in einen Guttaperchaschlauch, an dessen freiem Ende ein Fläschchen zur Aufnahme der abtröpfelnden Flüssigkeit befestigt war. Die von anderen Beobachtern befolgten Methoden waren wenig geeignet, ein reines Untersuchungsobject zu gewinnen.

Diejenigen Analysen des Schweisses, die am meisten Vertrauen verdienen, sind unter Lehmann's Leitung von Schottin angestellt. Die normalen Bestandtheile des Schweisses, die mit Sicherheit constatirt sind, sind Wasser, organische Substanz, worunter flüchtige Säuren von der Formel $C_n H_n O_4$, insbesondere nachgewiesen Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure, ferner Fette und anorganische Salze. Die flüchtigen Säuren bilden die Hauptmasse der im Schweiss enthaltenen gelösten Materien organischer Natur, und unter diesen ist wieder die Ameisensäure vorwiegend. Trotz des an Capronsäure so sehr erinnernden Geruchs mancher Schweisse fand diese Säure vielleicht wegen zu geringer Menge noch Niemand im Schweisse. Die von älteren Beobachtern als Bestandtheil des Schweisses aufgeführte Milchsäure konnten weder Lehmann noch Schottin finden, dagegen will sie Favre aufgefunden haben, und bestimmte sogar ihre Menge. Nach ihm waren in dem untersuchten Schweisse 0,031 milchsaure Alkalien enthalten. Favre glaubt im Schweisse auch eine neue stickstoffhaltige Säure, die Schweisssäure (s. d. Art.), *Acide sudorique*, gefunden zu haben, die nach zwei Analysen ihres Silbersalzes nach der For-

---

[1]) Literatur: Thénard, Annal. de chim. T. LIX, S. 262 u. Gehlen's neues Journ. Bd. II, S. 599. — Anselmino, Tiedemann's Zeitschr. Bd. II, 321. — Gillibert d'Hércourt, Gaz. méd. de Lyon, Mai 1853. — Ed. Schottin, De sudore. Diss. inaug. Lips. 1851 u. Arch. f. phys. Heilk. Bd. XI, S. 73. — P. A. Favre, Compt. rend. T. XXXV, p. 721 u. Arch. gén. de méd. Juillet 1853. — Lehmann, Lehrb. d. phys. Chem. Bd. II, S. 332. — Picard, de la présence de l'urée dans le sang. Thése. Strasbourg 1856, p. 33. — O. Funke, Moleschott's Untersuch. z. Naturlehre des Menschen, Bd. IV, S. 36.

mel $C_{10}H_8NO_{13}$ zusammengesetzt wäre. Die wirkliche Existenz dieser Säure müsste durch weitere Untersuchungen erwiesen werden. Nach Favre und Picard wäre auch Harnstoff ein Normalbestandtheil des Schweisses, der aber von Schottin im normalen Schweisse nicht aufgefunden werden konnte. Die im Schweisse nachgewiesenen anorganischen Salze sind Chloralkalimetalle, phosphorsaures und schwefelsaures Natron, Erdphosphate und Spuren von Eisenoxyd. Ammoniaksalze sind ebenfalls im Schweisse nachgewiesen, bilden sich aber, nach Lehmann's und Schottin's Erfahrungen, erst bei Zutritt der Luft und der stickstoffhaltigen Beimengungen des Schweisses.

Der Gehalt des Schweisses an festen Stoffen überhaupt schwankt zwischen 0,36 bis 1,4 Proc.; Chloralkalimetalle fanden: Favre von 0,444 trockenem Rückstande 0,223 Chlornatrium und 0,0243 Chlorkalium; Schottin in der Asche des Fussschweisses 31,3 Proc. Chlor, 28,2 Proc. Natrium, und 11,1 Proc. Kalium, in der des Armschweisses 65,7 Proc. Chlornatrium und 28,9 Proc. Chlorkalium. Schottin fand ferner in der Asche des Fussschweisses 2,2 Proc. an Alkalien gebundener Phosphorsäure und 5,5 Proc. an Alkalien gebundener Schwefelsäure, 4,1 Proc. Kalkphosphat und 1,4 Proc. phosphorsaures Eisenoxyd. Die Asche des Fussschweisses fand Schottin bestehend aus 5,62 Proc. unlöslichen und aus 94,38 Proc. löslichen Salzen, die des Armschweisses aus 5,37 Proc. unlöslichen und 94,63 Proc. löslichen Salzen; nach O. Funke ist die relative Menge der festen Bestandtheile des Schweisses der Secretionsgrösse umgekehrt proportional, und je reichlicher der Schweiss, je geringer also sein Gehalt an festen Stoffen überhaupt, desto beträchtlicher die relative Menge der anorganischen Salze.

Nach O. Funke ist der Harnstoff, der von Schottin im gesunden Schweisse vergeblich gesucht wurde, ein normaler Bestandtheil des Schweisses, und zwar in nicht unbeträchtlicher Menge. O. Funke fand in zwei Bestimmungen 0,11 und 0,20 Proc. Harnstoff, welche von den festen Bestandtheilen dieses Schweisses überhaupt 16,09 und 25,19 Proc. ausmachten. Er findet sich aber auch nach den übereinstimmenden Beobachtungen zahlreicher Aerzte und Physiologen (Schottin, Friedler, Landerer, Hamernjk, Drasche) im Schweisse bei jeder Urämie, insbesondere aber bei *Morbus Brighti* und bei der Cholera in sehr vermehrter Menge. Die Leichen Cholerakranker findet man zuweilen wie mit einem dünnen bläulichen Schleier überzogen. Er besteht aus einem feinen Pulver, mikroskopischen Harnstoffkrystallen. Albumin, Zucker, Harnsäure will man ebenfalls im Schweisse Kranker gefunden haben; dass bei Icterus der Schweiss zuweilen gelb gefärbt ist, somit Gallenfarbstoff in selben übergeht, ist eine den Aerzten wohlbekannte Thatsache. Auch blaue und rothe Pigmente hat man im Schweisse beobachtet.

Auch über den Uebergang von aussen zugeführter fremder Stoffe in den Schweiss hat Schottin Versuche angestellt. Benzoësäure, Bernsteinsäure und Weinsäure gehen als solche in den Schweiss über und zwar sehr rasch, Jodkalium dagegen war erst nach fünf Tagen nachweisbar. Salicin und Chinin konnten darin bei dem Gebrauche dieser Stoffe nicht nachgewiesen werden. *G.-B.*

Schweiss der Wolle s. unter Wolle.

Schweissbarkeit, Schweissen, Schweisshitze. Einige Metalle, namentlich das Schmiedeeisen und Nickel, haben die Eigenschaften, in der Hitze vor dem Schmelzen so weich zu werden, dass sie sich unter dem Hammer zusammenkneten lassen; diese Eigenschaft wird als „schweissbar" bezeichnet, die dazu nöthige Hitze als „Schweisshitze" (s. Schmiedeeisen und Eisen). *Fe.*

Schweisssäure, Hidrotinsäure, *Acide hidrotique*, *Ac. sudorique*. Favre[1]) hat aus dem in Alkohol löslichen aber in Aether unlöslichen Theil des Schweisses von Menschen eine Säure, nach der Analyse ihres Silbersalzes im wasserfreien Zustande = $C_{10}H_8NO_{13}$ abgeschieden, die er Schweisssäure oder Hidrotinsäure (von μίδρως Schweiss) nennt; sie ist syrupartig, unkrystallisirbar, löslich in Wasser und absolutem Alkohol; sie bildet mit den Basen unkrystallisirbare, in Wasser und in absolutem Alkohol lösliche Salze; nur das Silbersalz, welches die Formel: $AgO.C_{10}H_8NO_{13}$ hat, ist in absolutem Alkohol unlöslich und wird durch Wasser augenblicklich zersetzt. *Fe.*

Schwelche, Schwelchboden, der beim Trocknen von Malz benutzte Boden; Schwelchmalz ist das dort erhaltene Luftmalz (s. unter Malz, Bd. V, S. 80).

Schwelen s. unter Theer.

Schwellen heisst in der Gerberei der chemische Process, welcher den Zweck hat, die Häute zur Aufnahme der Gerbmaterialien zuzubereiten, indem sie namentlich durch Einwirkung schwach saurer Flüssigkeiten, der Schwellbeizen, lockerer gemacht werden (s. d. Art. Leder, Bd. IV, S. 796 u. S. 805). *Fe.*

Schwerbleierz s. Bleihyperoxyd Bd. II, Abth. 2, S. 58.

Schwere. Wir sehen die Körper an der Erdoberfläche, sich selbst überlassen, zu Boden fallen; die Ursache dieser Bewegung nennen wir die Schwerkraft; jeder Körper, welcher dieses Bestreben hat, zur Erde zu fallen, auf welchen also die Schwerkraft wirkt, heisst schwer. Wie bei jeder Kraft, haben wir die Richtung und die Grösse derselben zu bestimmen.

Die Richtung der Schwerkraft ist die, in welcher ein zuvor ruhender Körper in Folge seiner Schwere fällt. Sie heisst vertical. Das Mittel, dessen man sich bedient, um diese verticale Richtung zu bestimmen, ist sehr häufig ein schwerer Körper, welcher an einem biegsamen Faden aufgehängt ist. Er kann nur im Gleichgewichte sein, wenn die Richtung der auf den Körper wirkenden Schwerkraft durch den Aufhängepunkt geht, wenn also der Faden vertical hängt. Eine solche Vorrichtung heisst ein Senkel.

Nimmt man zu dem schweren Körper, welcher an den biegsamen Faden gehängt wird, die verschiedenartigsten Körper, so wird an dem-

[1]) Compt. rend. T. XXXV, p. 721; Journ. de pharm. T. XXIV, p. 178; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVIII, S. 366.

selben Orte der Faden dieselbe Richtung annehmen; die Schwerkraft wirkt also an demselben Orte auf die verschiedenartigsten Körper nach derselben Richtung, oder die Verticale an demselben Orte ist unabhängig von der Art des schweren Körpers, eine Constante für diesen Ort, welche sich erfahrungsmässig auch mit der Zeit nicht ändert.

Die Richtung rechtwinklig auf die Verticale nennt man horizontal. Zu ihrer Bestimmung dient die bekannte Setzwage der Bauhandwerker und die Oberfläche ruhiger tropfbarer Flüssigkeiten. Die Lehre vom Gleichgewichte tropfbarer Flüssigkeiten zeigt nämlich, dass die freie Oberfläche solcher Flüssigkeiten oder auch die Oberfläche derselben, welche unter gleichem Drucke steht, im Gleichgewichtszustande rechtwinklig ist auf der Kraft, welche auf die Theilchen der Flüssigkeit einwirkt. Diese ist bei schweren Flüssigkeiten, welche anderen Kräften nicht ausgesetzt sind, nur die verticale Schwerkraft. Die Oberfläche einer ruhenden schweren Flüssigkeit giebt also die Richtung der Horizontalen an diesem Orte. Darauf beruht die Anwendung der Wasserwagen und des Quecksilberhorizontes zur Bestimmung horizontaler und verticaler Richtungen.

Ein weiteres Mittel zur Bestimmung der Richtung der Schwerkraft bietet der Satz, dass von zwei Flüssigkeiten in einem Gefässe, welche sich nicht mischen, die eine, welche dann die leichtere heisst, immer die oberste Stelle einnimmt, d. h. die, welche eine weitere Verrückung der Richtung der Schwerkraft entgegen nicht mehr erlaubt. Darauf beruht die Libelle, auch Wasserwage genannt; sie besteht aus einem gebogenen Gefässe, welches mit Wasser, Weingeist oder Aether und Luft gefüllt ist, so dass die Luft als eine Blase erscheint, welche den höchsten Ort in dem Gefässe einzunehmen strebt. Um diese Blase und ihren Ort sehen zu können, muss die Decke des Gefässes durchsichtig und mit Marken versehen sein, welche den Ort der Blase beurtheilen lassen. Das Gefäss steht entweder mit einer ebenen Fläche auf einer Ebene, die horizontal gerichtet werden soll, oder mit hohlen Cylinderflächen auf einem Cylinder, dessen Achse horizontal gestellt werden soll. Wie die Libelle berichtigt wird, kann hier übergangen werden.

Der Satz, dass die Oberfläche ruhender schwerer Flüssigkeiten horizontal sein müsse, sagt, dass die Schwerkraft an der Erdoberfläche überall auf der Oberfläche des ruhenden Meeres, der Seen und Teiche rechtwinklig ist, dass man diese Richtung also für kleine Entfernungen als merklich parallel, für grössere aber nicht mehr als parallel betrachten könne. Will man die Lage der Verticallinien an zwei entfernten Punkten der Erdoberfläche mit einander vergleichen, so kann man hierzu die Winkel bestimmen, welche beide Verticalen mit der Erdachse bilden; diese Winkel sind die Complemente der Polhöhe r oder der geographischen Breiten an den betrachteten Punkten. Ausser diesen Winkeln wird man aber noch den Winkel bestimmen müssen, welchen die beiden durch die Erdachse und die Verticalen gelegten Ebenen, die Meridiane der beiden betrachteten Punkte, mit einander bilden; dieser Winkel ist der Unterschied in der geographischen Länge der beiden betrachteten Punkte. Den Winkel der beiden Verticalen nennt man auch die Zenithdistanz der beiden Punkte. Nennt man δ diesen Winkel der beiden Verticalen,

β und β' die geographischen Breiten der beiden Beobachtungsorte,

λ die Differenz der geographischen Länge beider Orte, so hat man

$$\cos\delta = \cos\lambda\cos\beta\cos\beta' + \sin\beta\sin\beta'.$$

Denkt man sich das Rotationsellipsoid, welches den Messungen der Erdoberfläche möglichst genau entspricht, so kann man die Normale dieses Ellipsoides die mittlere Verticale für den betreffenden Punkt des Ellipsoides nennen. Die trigonometrische Bestimmung dieses Punktes gegen die Lage zweier anderen Punkte an der Erdoberfläche, von denen anzunehmen ist, dass bei ihnen die thatsächliche Horizontalebene mit der mittleren zusammenfällt, lässt den Winkel bestimmen, welchen die mittlere Verticale an dem dritten Orte mit den Verticalen an den beiden ersten Orten bildet. Die Beobachtung der geographischen Breite an allen drei Orten und die Bestimmung des Längenunterschiedes lässt dann die Winkel bestimmen, welche die thatsächlichen Verticalen mit einander bilden, und damit sehen, ob diese mit den mittleren zusammenfallen oder nicht. Auf diese Weise hat man z. B. gefunden, dass die Verticalen auf der Süd- und der Nordseite der Bergkette Shehallien in Schottland einen Winkel mit einander bilden, welcher um 11,6 Secunden grösser ist, als er aus der Entfernung der beiden Orte und der mittleren Länge eines Breitegrades für jene Gegenden sich ergiebt. La Condamine beobachtete eine ähnliche Abweichung von 7,5″ an zwei Stationen auf derselben Seite des Chimborasso; doch scheint die Beobachtung nicht genau zu sein, was der Schwierigkeit der Beobachtung und der Ungenauigkeit der Instrumente zugeschrieben wird. Aehnliche Abweichungen hat man bei anderen Gradmessungen gefunden. Sie betragen bei den geodätischen Operationen von Carlini und Plana in der Lombardei 20 bis 47,8 Secunden. Ob die Richtung der Verticalen an demselben Orte genau constant bleibe, ist nach den Erfahrungen, welche man über die allmählige Erhebung einzelner grosser Theile der Erdoberfläche gemacht hat, ziemlich zweifelhaft geworden.

Die Grösse der Schwerkraft, welche einen schweren Körper bewegt oder zu bewegen sucht, wird wie die jeder anderen Kraft gemessen durch das Product aus der Masse des bewegten Körpers in die Beschleunigung, welche diese unter dem alleinigen Einflusse der Schwerkraft erlangt. Man hat also, um zur Kenntniss der Grösse der Schwerkraft zu kommen, diese Beschleunigung und die Masse des bewegten Körpers zu bestimmen. Wir sehen zuerst, wie man diese Beschleunigung, die Beschleunigung der Schwere, bestimmen kann, und was man durch solche Bestimmungen gefunden hat.

Die ersten Versuche, die Beschleunigung der Schwere zu bestimmen, wurden von Galiläi durch die Beobachtung der Dauer des Falles schwerer Körper vertical oder auf schiefer Ebene gemacht; später hat man hierzu als vorzüglichstes Mittel die Beobachtung der Dauer der Pendelschwingungen erkannt, welches jetzt allein noch hierzu gebraucht wird. Wie solche Pendelbeobachtungen angestellt werden, und wie man aus ihnen die Länge des Secundenpendels und nach der Formel

$$g = \pi^2\, l = 9{,}869608 . l$$

— in welcher l die Länge des Secundenpendels bedeutet, und π das Verhältniss des Kreisumfanges zum Durchmesser ist — die Beschleunigung der Schwere g berechnet, ist in physikalischen Werken nachzu-

sehen. Hier sollen nur die Resultate, welche man für die Beschleunigung der Schwere erhalten hat, aufgezählt werden.

Schon Galiläi stellte den Satz auf, dass alle Körper frei gleich schnell fallen, was sagt, die Beschleunigung der Schwere ist für alle schweren Körper gleich gross. Bekanntlich zeigt man dies gewöhnlich in den Vorlesungen durch das Fallen einer Bleikugel und einer Flaumfeder im luftleeren Raume. Genauere Versuche darüber stellte aber erst Newton an, welche in der neueren Zeit mit allen Hülfsmitteln der gesteigerten Beobachtungskunst von Bessel wieder aufgenommen wurden.

Newton benutzte ein Pendel, das aus einem runden hohlen Körper von Holz an einem 11 Fuss langen Faden bestand. Der hohle Körper enthielt bei den verschiedenen Versuchen gleiche Massen von Gold, Silber, Glas, Sand, Kochsalz, Wasser, Weizen und Holz. Die Dauer der Schwingungen dieses Pendels war bei allen gleich gross. Bessel nahm einen hohlen Messingcylinder und brachte in diesen nach einander genau gearbeitete Cylinder von Eisen, Zink, Blei, Silber, Gold, Meteoreisen, Meteorstein, Marmor, Thon und Quarz. Mit dem so gefüllten Cylinder wurde nun ein Pendel gebildet, und mit diesem die Länge des Secundenpendels bestimmt. So fand er im Mittel aus allen Versuchen die Länge des Königsberger Secundenpendels

440,8154 Pariser Linien = 0,9943920 Meter

und dabei den grössten Unterschied bei den obigen Substanzen nur

0,0084 Linien.

Wasser in den Cylinder gefüllt, gab ein etwas abweichendes Resultat, was sich aus den Bewegungen des Wassers beim Schwingen des Pendels erklärt.

Nach diesen Versuchen steht also fest, dass die Beschleunigung der Schwere für alle Körper an demselben Orte gleich gross ist.

Für verschiedene Orte haben die Pendelbeobachtungen eine Verschiedenheit der Beschleunigung der Schwere gegeben. Diese nimmt von den Polen gegen den Aequator ab, wo sie um nahe $^1/_{200}$ ihrer Grösse kleiner ist, als an den Polen. Nach später anzuführenden theoretischen Gründen hat schon Newton eine Formel angegeben, welche diese Veränderlichkeit der Schwerkraft mit der Aenderung der geographischen Breite ausdrückt. In dieser Formel hat man später die Coëfficienten so zu bestimmen gesucht, dass sie sich den genauesten Bestimmungen der Beschleunigung der Schwere möglichst anschliesst. Von den so erhaltenen Formeln ist die folgende von E. C. Schmidt in seiner mathematischen und physikalischen Geographie (1829) aufgestellte diejenige, welche nicht nur die älteren Beobachtungen, sondern namentlich auch die neuesten von Bessel am besten wieder giebt. Sie ist für Meter $g = 9{,}805904 \, . \, \dfrac{1 - 0{,}0025935 \cos 2\beta}{1 + \dfrac{2h}{R}}$,

wo g die Beschleunigung der Schwere in Metern an einem Orte ist, dessen geographische Breite β ist, und der in der Höhe h über dem Meere liegt; R ist die Länge des Erdhalbmessers. Drückt man h in Metern aus, so kann man setzen

$$g = 9{,}805904 \, . \, (1 - 0{,}0025935 \cos 2\beta)\,(1 - 0{,}00000031416\, h).$$

Zur Erleichterung des Gebrauchs stehen hier noch
log 9,805904 = 0,9914877; *log* 0,0025935 = 7,4138863.

Für die Breite 45⁰ und den Meeresspiegel ist hiernach die
Beschleunigung der Schwere 9,805904 Meter
unter dem Aequator . . 9,780472 „
unter den Polen . . . . 9,831336 „

Für die Mitte von Deutschland (50⁰ Breite) erhält man für die Meereshöhe den Werth der Beschleunigung der Schwere 9,810493 Meter.

Eine Erhebung über den Meeresspiegel um 100 Meter giebt bei dieser Breite eine Abnahme der Schwere um 0,000308 Meter.

Die Beschleunigung der Schwere, wie sie die obige Formel giebt, kann man die mittlere Beschleunigung für die gegebene geographische Breite und Höhe über dem Meere nennen. Vergleicht man diese mit den wirklichen Bestimmungen der Beschleunigung der Schwere an bestimmten Orten, so zeigen sich zwischen beiden nicht unbeträchtliche Differenzen. So z. B. fand Biot in Mailand unter 45⁰ 28′ 1″
die Länge des Secundenpendels gleich 0,9935476 Meter
während obige Formel diese Länge zu 0,9935862 „
bestimmt, also um . . . . 0,0000386 „
grösser.

Für Stockholm unter 59⁰ 20′ 43″ fanden Svanberg und Cronstrand
die Länge des Secundenpendels gleich 0,9948059 Meter
während obige Formel diese giebt . 0,9947812 „
Differenz + 0,0000247 Meter.

Wenn man im südlichen Frankreich und in der Lombardei von Westen nach Osten geht, so findet man in Bordeaux die geringste Beschleunigung der Schwere; sie wird schnell grösser, wenn man nach den weiter östlich gelegenen Orten Figeac, Clermont, Ferrand, Mailand, Padua kommt, wo sie ihren grössten Werth erhält. In Fiume ist sie wieder kleiner. Man sieht übrigens an den obigen Beispielen, dass alle diese Differenzen nur klein sind. Direct auf sie gerichtet sind einige Beobachtungen von Sabine, welcher im Jahre 1827 die Schwere in London und Greenwich verglich. Er fand, dass das Pendel in Greenwich täglich 0,48 Schwingungen mehr gab, als auf dem Portland Place in London, während es nach der Berechnung 0,27 Schwingungen weniger geben sollte. Sabine hat nachzuweisen gesucht, dass solche Abweichungen von der mittleren Schwere für eine gegebene geographische Breite hauptsächlich durch die Bodenbeschaffenheit in der nächsten Nähe bedingt sind, und hat darüber folgende Zusammenstellung (s. f. S.) gegeben:

Aus dieser Zusammenstellung ergiebt sich, dass über vulcanischen Massen die Schwere entschieden grösser ist, als über aufgeschwemmtem Lande; eine ähnliche Wirkung zeigt der Quarzfelsen auf Spitzbergen, während Kalkfelsen, Sandstein, Kies und Kalk zurücktreten. Uebrigens ist zu bemerken, dass die berechneten Pendellängen hier nicht mit der oben gegebenen Schmidt'schen Formel bestimmt sind, sondern mit etwas anderen Coëfficienten.

Auch bei der Erhebung über Bergen findet man Abweichungen; so hat F. Carlini die Länge des Secundenpendels auf dem Mont-Cenis

Stationen.	Unterschied der berechneten und gemessenen Länge des Secundenpendels. Engl. Zolle.	Ueberschuss der Zahl der Schwingungen in 1 Tag.	Geognostische Beschaffenheit des Bodens.
St. Thomas . . .	+ 0,00506	+ 5,58	Basaltischer Felsen.
Maranham . . .	— 0,00393	— 4,34	Aufgeschwemmter Boden.
Ascension	+ 0,00457	+ 5,04	Dichter vulcanischer Felsen.
Sierra Leone . .	— 0,00012	— 0,12	Schnell verwitternder Granit.
Trinidad	— 0,00374	— 4,12	Aufgeschwemmter Boden.
Bahia	— 0,00164	— 1,80	Tiefes Erdreich auf Sandstein.
Jamaica	+ 0,00025	+ 0,28	Kalkfelsen.
New-York . . .	+ 0,00001	— 0,00	100 Fuss tiefes Sandlager über Serpentin.
London	— 0,00025	— 0,28	Kies und Kalk.
Drontheim . . .	— 0,00282	— 3,10	Thonboden über Glimmerschiefer.
Hammerfest . .	— 0,00047	— 0,52	Glimmerschiefer.
Grönland	— 0,00009	— 0,08	Sandstein.
Spitzbergen . . .	+ 0,00318	+ 3,50	Quarzfelsen.

gemessen und fand dieses 993,708 Millimeter. Die Reduction des von Biot in Bordeaux gemessenen auf die Breite des Mont-Cenis ergab aber 993,498 Millimeter, woraus sich eine Differenz von 0,210 ergiebt.

Ist die Grösse der Beschleunigung der Schwerkraft bestimmt, so bleibt noch übrig, die Grösse der Masse eines Körpers zu bestimmen, um die Grösse der auf ihn wirkenden Schwerkraft, sein Gewicht, gleich dem Producte dieser beiden Grössen zu kennen. Man kann aber die Gewichte zweier Körper unmittelbar mittelst der Wage mit einander vergleichen, und wird, da die Beschleunigung der Schwere an demselben Orte für alle schweren Körper gleich gross ist, daraus schliessen, dass Körper von gleichem Gewichte auch gleiche Massen haben. Und recht eigentlich bestimmt man beim Wiegen die Masse der Körper und nicht das oben definirte Gewicht eines Körpers, welches wegen der Veränderlichkeit der Beschleunigung der Schwere sich ändert, wenn man denselben Körper von einem Orte an den andern bringt, während die Masse dieselbe bleibt.

Man könnte auch annehmen, ein Körper bestehe aus schwerer und nicht schwerer Masse m und m_1. Ist dann g' die Beschleunigung, welche die schwere Masse allein, wenn man sie von der nicht schweren trennen könnte, beim freien Falle erhalten würde, und man bezeichnet mit g wie gewöhnlich die durch die Erfahrung gegebene Beschleunigung, so hätte man für das Gewicht des Körpers die beiden Ausdrücke

$$m g' = (m + m_1)\, g$$

woraus

$$\frac{m g'}{m + m_1} = g$$

für alle schweren Körper an demselben Orte dasselbe wäre. Es müsste also entweder die schwere Masse zur nicht schweren bei allen Körpern in demselben Verhältnisse stehen, oder die specifische Schwere g' der hier vorhandenen schweren Masse eine verschiedene sein für verschiedene solche

Massen, welche proportional wäre dem Verhältnisse der Gesammtmasse des Körpers zu seiner schweren Masse. Im ersten Falle würde die Beschleunigung der Schwere auch für alle schweren Massen, getrennt von den nicht schweren gleich gross, gleich $\frac{m + m_1}{m} g$ sein, und jeder schwere Massentheil würde ohne Unterschied seiner specifischen Natur gleich viel nicht schwere, etwa Aether der Optik, um sich festhalten. Im letzten Falle hätte jede schwere Masse eine besondere specifische Beschleunigung der Schwere, und die von ihr festgehaltene nicht schwere Masse, vielleicht Aethermasse, wäre proportional dem Ueberschusse des Verhältnisses $\frac{g'}{g}$ über 1. Das Erste scheint, wenn überhaupt diese Aethermasse vergleichbar ist mit der Menge der schweren Masse, das Wahrscheinlichere zu sein.

Dass das Gewicht eines Körpers, d. h. die Kraft, welche einen schweren Körper vertical abwärts zieht, von einem Orte zum andern veränderlich ist, geht aus dem Obigen hervor; experimentell könnte man es zeigen, indem man den Körper an den verschiedenen Orten mit einer empfindlichen Federwage wiegen würde. Eine Federwage, welche unter z. B. 45° richtig ist, giebt die Massen unter anderen Breiten falsch an; sie wird diese Massen unter dem Pol um ungefähr $^1/_{400}$ zu gross, unter dem Aequator um eben so viel zu klein angeben, d. h. sie giebt an beiden Orten die Kräfte an, welche auf den Körper wirken, und diese sind verschieden, wenn der Körper derselbe bleibt. Im gewöhnlichen Leben wird das Gewicht genannt, was man in der strengen Wissenschaft die Grösse der Masse nennt. Wenn man einen Cubikcentimeter des dichtesten Wassers nimmt, so ist seine Masse überall dieselbe = 1 Gramme; aber sein Gewicht hängt von dem Orte ab, an dem er sich befindet. Wenn man ein Gewichtstück von 50 Grammen hat, so wird man dieses überall 50 Gramme nennen, obwohl man weiss, dass es an verschiedenen Orten durch verschiedene Kräfte gegen die Erde getrieben wird; man versteht daher unter 50 Gramme das hierbei Gleichbleibende, das ist die Grösse der Massen. Daher sagen genauere Physiker, die Wage ist ein Werkzeug zur Bestimmung der Grösse der Massen, nicht aber zu Bestimmung der Gewichte, zu welcher Bestimmung man neben der Wage auch noch das Pendel beobachten müsste, oder wenigstens die Beschleunigung der Schwere nach obiger Formel bestimmen müsste.

Die Verschiedenheit des Gewichtes gleicher Massen an verschiedenen Orten kommt bei der Messung eines Druckes durch die Höhe einer Flüssigkeitssäule in Betracht. Der Druck einer Quecksilbersäule von 760 Millimeter Höhe ist nicht derselbe in Berlin und in Paris; es ist vielmehr der Druck einer Quecksilbersäule von 760 Millimeter Höhe in Paris, gleich dem Druck einer solchen Säule von 759, 753 Millimeter Höhe in Berlin.

Die Schwerkraft ist die Resultirende aus der Anziehungskraft der Erde und der aus der Umdrehung der Erde sich ergebenden Centrifugalkraft. Newton hat gezeigt, dass dieselbe Kraft, welche die Planeten in ihren Bahnen erhält, welche den Mond in seiner Bahn um die Erde bewegt, auch in dem Fall der Körper an der Erdoberfläche gegen diese sich äussert, dass alle diese Massen sich gegenseitig anzie-

hen mit einer Kraft, welche dem Producte der sich anziehenden Massen direct und dem Quadrat der Entfernungen beider Massen indirect proportional ist, oder welche gleich $\frac{f m M}{R^2}$ ist, wo

m und M die beiden Massen, beide in Punkten vereinigt gedacht,
R die Entfernung beider Massen und
f eine für alle gravitirenden Massen constante Grösse ist. Diese Kräfte hat später Cavendish und in neuester Zeit Baily in London und Reich in Freiberg durch directe Versuche, welche zunächst dazu bestimmt waren, die Masse der Erde zu messen, nachgewiesen.

Die Anziehungskraft der Erde auf einen Körper an der Erdoberfläche ist nun die Resultirende aus den Anziehungen aller Massentheile der Erde auf ihn. Diese würde, wenn die Erde eine Kugel wäre und die Massen gleichförmig um den Mittelpunkt gelagert wären, durch den Mittelpunkt der Kugel gehen, und wäre gleich der Anziehung der ganzen Masse der Erde in ihrem Mittelpunkte vereinigt auf jenen Körper, oder wenn dieser in der Entfernung R vom Mittelpunkte der Erde, M die Masse der Erde und m die Masse des Körpers ist, so würde die Anziehungskraft der Erde auf diesen Körper $f \frac{m M}{R^2}$ sein.

Nun ist aber die Erde keine Kugel und kann bei der theilweisen Beweglichkeit ihrer Bestandtheile und bei der Rotation der Erde um ihre Achse keine Kugel sein. Sie müsste, wenn sie durchaus flüssig wäre, die Form eines Rotationsellipsoides als ihre Gleichgewichtsform haben. Einer solchen Form liegt nun aber die thatsächliche Form der Erde, wie sie sich aus den verschiedenen Gradmessungen ergab, sehr nahe. Berechnet man für ein solches Rotationsellipsoid dessen einzelne Schichten von ähnlicher Oberfläche je aus gleich dichter Materie bestehen, die Componente der Anziehungskraft nach der Normalen der Oberfläche, so erhält man für diese Componente, bezogen auf die Masse 1 des angezogenen Körpers, einen Ausdruck von der Form

$$a(1 - b \cos 2\beta),$$

wo wieder β die geographische Breite des betrachteten Ortes der Oberfläche ist, a und b aber Constanten sind.

Die Centrifugalkraft an diesem Orte ist für die Masseneinheit gleich

$$r w^2,$$

wo r die Entfernung dieses Ortes von der Erdachse oder der Halbmesser des betreffenden Parallelkreises ist, und w die Winkelgeschwindigkeit, mit welcher sich die Erde um ihre Achse dreht. Diese Kraft liegt in der Richtung der Verlängerung jenes Halbmessers, des Parallelkreises. Ihre Componente nach der Normalen des gedachten Rotationsellipsoides ist

$$- r w^2 \cos\beta,$$

was, da r nahe gleich dem mittleren Erdhalbmesser multiplicirt mit $\cos\beta$ ist, nahe gleich $- R w^2 \cos\beta^2 = - \frac{1}{2} R w^2 (1 + \cos 2\beta)$ ist.

Addirt man die beiden Componenten nach der Normalen des Rotationsellipsoides, so erhält man die auf die Einheit der Masse sich ergebende Schwerkraft, oder die Beschleunigung der Schwere

$$g = g_0 (1 - c \cos 2\beta).$$

In dieser Formel hat man aus den beobachteten Werthen von g und β die Coëfficienten g_0 und c berechnet, und so wurde die oben mitgetheilte Formel von Schmidt erhalten. In dieser Formel ist noch

weiter die Abnahme der Anziehungskraft der Erde mit der Erhebung über die Erdoberfläche beachtet. Ist diese Anziehung nämlich an der Erdoberfläche g_1 und in der Höhe h über dieser gleich g, so hat man nach dem Anziehungsgesetze $\frac{g}{g_1} = \frac{R^2}{(R + h)^2}$ nahe $= 1 - \frac{2\,h}{R}$, wo R die Länge des Erdhalbmessers bedeutet. Die Aenderung der Centrifugalkraft verschwindet hiergegen ganz.

Es ist oben gezeigt worden, dass weder die Richtung der Schwere, wie sie an einzelnen Orten beobachtet wird, noch die Grösse der Beschleunigung der Schwere ganz mit der hiernach gefundenen Richtung und Grösse zusammenfällt. Dies erklärt sich sehr einfach aus der unregelmässigen Vertheilung der Massen an der Erdoberfläche. Die Nähe grosser Berge wird, wenn auch ihre Masse verschwindend klein gegen die Masse der Erde, wegen ihrer viel grösseren Nähe die Richtung der Anziehungskraft der Erde und ihre Grösse, und damit die Richtung der Schwere, die Verticale, und die Grösse der Schwere in allerdings kleinem Maasse abändern. Unmittelbar über einem dichten Boden wird die Anziehung und damit die Schwere eine grössere sein, als in der Nähe des weniger dichten oder des Meeres. Aendert sich die Oberfläche der Erde, wie dies die allmälige Hebung einzelner Länderstriche zeigt, so wird damit auch eine Aenderung in der Richtung und der Grösse der Schwerkraft verbunden sein können.

Will man die Grösse und Richtung der anziehenden Kraft der Erde aus der beobachteten Richtung und Grösse der Schwerkraft an irgend einer Stelle bestimmen, so ist mit den obigen Bezeichnungen die verticale Componente der Anziehungskraft der Erde $g + r w^2 \cos\beta$ und die horizontale nach Norden gehende auf der nördlichen Erdhälfte $r w^2 \sin\beta$, woraus die Tangente des Neigungswinkels der Anziehungskraft gegen die Verticale gleich $\frac{r\,w^2 \sin\beta}{g + r w^2 \cos\beta}$ folgt, welcher in der Nähe von 45^0 geographischer Breite seinen grössten Werth erhält und dort etwas über 5^0 beträgt. Von einer östlichen Abweichung der Verticalen gegen die Anziehungskraft, welche auch vorkommt, ist hier abgesehen.

Steigt man in einem Schachte unter die Erdoberfläche hinab, so ändert sich die Anziehungskraft der Erde und damit die Schwere in einem andern Verhältnisse ab, als über der Erdoberfläche. Betrachtet man hierzu die Erde als Kugel von concentrischen Schichten, von denen jede eine constante Dichte hat; ist $\varDelta_0$ die mittlere Dichte der ganzen Erde, so dass beim Halbmesser R ihre Masse $^4/_3\,\varDelta_0\,R^3\,\pi$ ist, so ist die Anziehung dieser Masse auf die Masseneinheit an ihrer Oberfläche

$$f\,\frac{\frac{4}{3}\varDelta_0\,R^3\,\pi}{R^2} = {}^4/_3\,f\,\varDelta_0\,R\,\pi.$$

Steigt man durch eine Schicht von der mittleren Dichte $\varDelta$ und der Tiefe z vertical nieder, so ist die Anziehung dort nur noch die der Kugel vom Halbmesser $R - z$, ohne die Kugelschale von der Dicke z, welche auf eine Masse in ihrem Innern keine Anziehung ausübt. Die anziehende Masse in der Tiefe z ist daher nur noch

$${}^4/_3\,\pi\left(\varDelta_0\,R^3 - \varDelta\,[R^3 - (R - z)^3]\right)$$

wofür man, da z immer sehr klein gegen R bleibt, setzen kann

$$\frac{4}{3}\pi \Delta_0 R^3 \left(1 - 3\frac{\Delta}{\Delta_0}\frac{z}{R}\right).$$

Die Anziehung ergiebt sich hieraus gleich

$$\frac{4}{3} f\pi\Delta_0 \frac{R^3\left(1 - 3\frac{\Delta}{\Delta_0}\frac{z}{R}\right)}{(R-z)^2} =$$

$$= \frac{4}{3} f\pi\Delta_0 R\left[1 + \left(2 - 3\frac{\Delta}{\Delta_0}\right)\frac{z}{R}\right].$$

Die Abnahme der ohnedies schon sehr kleinen Centrifugalkraft kann vernachlässigt werden. Ist dann g die Beschleunigung der Schwere an der Oberfläche der Erde, so ist sie in der Tiefe z unter dieser

$$g = g_1\left[1 + \left(2 - 3\frac{\Delta}{\Delta_0}\right)\frac{z}{R}\right]$$

Airy hat im Jahr 1854 in der Kohlengrube Harton unweit South Shields in einem Höhenunterschiede von 1256 Fuss gefunden, dass die Schwerkraft unten um $\frac{1}{19286}$ grösser war als oben mit einer Unsicherheit von $\frac{1}{270}$ des Ueberschusses, oder dass die Beschleunigung eines Secundenpendels unten 2,24″ pro Tag betrug, mit einer Unsicherheit von 0″,01. Man sieht, dass man solche Versuche dazu benutzen kann, die mittlere Dichte der Erde zu bestimmen. Mit den angegebenen Werthen und obiger Formel findet man $\frac{\Delta_0}{\Delta} = 2,6367$, während Airy, welcher die Massenvertheilung in der Nähe des Schachtes nicht, wie wir gleichmässig annahm, sondern die vorhandene in Rechnung zog $\frac{\Delta_0}{\Delta} = 2,6266$ und mit der mittleren Dichte 2,50 der durchsunkenen Schichten $\Delta_0 = 6,566$ findet, grösser als diese sich aus Reich's und Baily's Versuchen ergab (Reich fand 5,5832, Baily nach seinen neuesten Rechnungen 5,6747).

Newton hat schon gezeigt, dass ein frei herabfallender Körper von der Verticalen durch seinen Ausgangspunkt etwas nach Osten abweichen müsse. Denkt man sich hierzu die Erde als Kugel vom Halbmesser R, den Körper von der relativen Ruhe gegen die Erde ausgehend in der Höhe h über der Erdoberfläche; ist dann w die Rotationsgeschwindigkeit der Erde und β die geographische Breite des Beobachtungsortes, so ist $w(R+h)\cos\beta$ die absolute Geschwindigkeit, mit welcher der relativ gegen die Erde in Ruhe befindliche Körper sich gegen Osten, der Richtung der Drehung der Erde, bewegt, wenn man von anderen Bewegungen der Erde absieht. Ebenso hat ein Punkt an der Erdoberfläche die östliche Geschwindigkeit $wR\cos\beta$.

Beim Fallen behält nun der Körper seine ganze östliche Geschwindigkeit bei, und eilt also einem an der Oberfläche liegenden Punkte mit der Geschwindigkeit $wh\cos\beta$, der Differenz der beiden obigen, vor.

Er muss also gegen Osten von seinem ursprünglichen Fusspunkte auffallen. Die Mechanik zeigt, dass diese östliche Abweichung, wenn man den Widerstand der Luft ausser Acht lässt, gleich

$$\frac{2}{3} w\cos\beta\, h\sqrt{\frac{2h}{g}}$$

ist. Eine Formel, welche, um den Luftwiderstand zu beachten, neben der Fallhöhe die beobachtete Fallzeit einführt, giebt etwas kleinere Werthe.

Solche Fallversuche haben Benzenberg und in neuerer Zeit Reich in einem Schachte bei Freiberg angestellt. Bei den Versuchen des Letztern war die Fallhöhe $h = 158{,}5407^m$; die geographische Breite $50^0\ 53'22{,}81''$; die beobachtete Fallzeit 360,59 Tertien. w ist die Rotationsgeschwindigkeit der Erde, welche für eine Secunde mittlerer Zeit $\frac{2\pi}{86164} = 0{,}000072921$ beträgt. Mit diesen Zahlen geben obige Formel und die erwähnte zweite, von Olbers herrührende, die östliche Abweichung gleich

27,640 und 27,505 Millimeter,

während das Mittel aus den Beobachtungen

28,396 Millimeter

betrug [1]).

Der fallende Körper muss in der Ebene bleiben, welche durch seinen Ausgangspunkt und den Mittelpunkt der Erde nach Osten geht. Diese wird die Erdoberfläche in einem grössern Kreise schneiden, welcher den durch den Fusspunkt des Abfallpunktes gehenden Parallelkreis berührt. Er muss daher auch etwas nach Süden von diesem Parallelkreise auffallen, aber diese Abweichung wird ganz unmerklich sein. Für den obigen Versuch ergiebt die Rechnung diese südliche Abweichung zu 0,004 Millimeter, während die Versuche im Mittel allerdings mit einer sehr grossen Unsicherheit eine südliche Abweichung von 4,374 Millimeter geben. Auch bei Benzenberg's Versuchen zeigt sich eine solche Tendenz zu einer südlichen Abweichung, welche ihrer Grösse nach durch das Obige nicht erklärt ist, und sich auch nicht dadurch erklärt, das ein Senkel wegen der verschiedenen Richtung der Schwere in verschiedenen Höhen keine gerade Linie bildet, sondern auf unserer Erdhälfte einen schwach nach Norden abweichenden Bogen; es beträgt nämlich diese Abweichung des Endes des Senkels gegen die Verticale durch den Aufhängepunkt bei dem Senkel von 158^m Länge, höchstens 0,01 Millimeter, was mit der oben berechneten Zahl nur eine südliche Abweichung von 0,014 Millimeter erklärt.

Die Translation der Erde um die Sonne giebt eine aber nur unmessbare Aenderung in der Richtung und Grösse der Schwerkraft, welche Aenderung im Laufe eines Tages ihre Periode durchläuft. Sie ist so ganz unbedeutend, weil aus der nahe kreisförmigen Bewegung der Erde um die Sonne eine Centrifugalkraft sich ergiebt, welcher die Anziehung gegen die Sonne im Mittelpunkt der Erde gleich und entgegengesetzt ist, so dass also nur die Differenz dieser Anziehung als zur Schwere mitwirkend sich ergiebt, welche für denselben Körper aus seiner täglichen Näherung und Entfernung von der Sonne beim Tage und der Nacht hervorgeht. Wenn aber auch diese Aenderung ihrer Kleinheit wegen am Senkel und an den Pendelschwingungen sich nicht nachweisen lässt, so tritt sie gleichwohl bei der Ebbe und Fluth des Meeres sehr deutlich auf.

Grösser als die Veränderlichkeit in der Richtung und Grösse der Schwere, welche die Sonne hervorruft, ist diejenige, welche vom Monde

[1]) Pogg. Annal. Bd. XXIX, S. 500.

herrührt, weil hier bei der grösseren Nähe des Mondes die oben bezeichneten Differenzen mehr hervortreten. Sie beträgt höchstens $\frac{1}{9504000}$ des Werthes der mittleren Grösse der Schwerkraft, was an den Pendelschwingungen nicht mehr zu erkennen ist, und ebenso wenig in der Richtung der Verticalen. Die Ebbe und Fluth des Meeres aber zeigt, dass diese Veränderlichkeit der Schwere vorhanden, dass die vom Monde abhängige Veränderlichkeit grösser als die von der Sonne abhängige ist, so dass man aus dieser Verschiedenheit das Verhältniss der Masse der Sonne und des Mondes hat bestimmen können.

Die Wirkungen der Schwere sehen wir ausser in dem Falle der schweren Körper und ihrem Drucke auf ihre Unterlage, in der horizontalen Oberfläche schwerer tropfbarer Flüssigkeiten, in der abnehmenden Dichte der Luft bei Erhebung über die Erdoberfläche, in der Wellenbewegung und dem Fliessen tropfbarer Flüssigkeiten. *Hn.*

Schweremesser oder Gravimeter als syn. mit Aräometer (s. d. Art.) wenig gebräuchlich.

Schwererde, syn. für **Bariumoxyd** oder **Baryt**.

Schwerpunkt. Hat man für eine Reihe von Massen m, m_1, m_2 etc., welche in Punkten sich befinden, deren Coordinaten für ein rechtwinkeliges Coordinatensystem x, y, z; x_1, y_1, z_1 ... sind, einen Punkt x_0, y_0, z_0 durch die Gleichungen:

$$1. \quad x_0 \Sigma m = \Sigma mx$$
$$2. \quad y_0 \Sigma m = \Sigma my$$
$$3. \quad z_0 \Sigma m = \Sigma mz$$

bestimmt, in welchen sich die Summen auf alle Massen m, m_1 ... beziehen, so hat dieser Punkt die Eigenschaft, dass das Product aus der Summe aller Massen in seine Entfernung von einer beliebigen Ebene gleich ist der Summe der Producte aus jeder Masse in ihre Entfernung von derselben Ebene. Es ist also durch die Lage dieses Punktes eine charakteristische Eigenschaft der Vertheilung der Massen m, m_1 ... angegeben. Man nennt diesen Punkt den Massenmittelpunkt des gegebenen Massensystems, oder wenn es sich um die Massen eines geschlossenen Körpers handelt, den Massenmittelpunkt des Körpers.

Um den obigen Satz zu beweisen, sei n die Richtung der Normalen zu der gegebenen Ebene, d der Abstand dieser Ebene von dem Anfangspunkte der Coordinaten x, y, z; sind n_0, n, n_1, n_2 ... die Entfernungen des Massenmittelpunktes aus der Masse m, m_1, m_2 ... von dieser Ebene, so hat man

$$n_0 + d = x_0 \cos(n, x) + y_0 \cos(n, y) + z_0 \cos(n, z)$$

und analog z. B.

$$n_1 + d = x_1 \cos(n, x) + y_1 \cos(n, y) + z_1 \cos(n, z).$$

Multiplicirt man die Gleichungen 1, 2, 3 der Reihe nach mit $\cos(n, x)$, $\cos(n, y)$ und $\cos(n, z)$ und addirt sie, so erhält man mit Hülfe der eben aufgestellten Gleichungen:

$$(n_0 + d) \Sigma m = \Sigma (n + d) m$$

oder $n_0 \Sigma m + d \Sigma m = \Sigma nm + \Sigma dm = \Sigma nm + d \Sigma m$

oder $n_0 \Sigma m = \Sigma nm$ welches der oben aufgestellte Satz ist.

Ist nun jede der betrachteten Massen schwer, und ist g die Beschleunigung der Schwere, so hat man zur Bestimmung des Angriffspunktes der Resultirenden aus den Gewichten mg, $m_1 g$ ..., welche den einzelnen Massen zukommen, wenn man die Coordinaten dieses Angriffspunktes mit x', y', z' bezeichnet, nach den Lehren der Statik die Gleichungen:

$$\Sigma mgx = x' \Sigma mg,$$
$$\Sigma mgy = y' \Sigma mg,$$
$$\Sigma mgz = z' \Sigma mg,$$

woraus, weil man den constanten Factor g auf beiden Seiten weglassen kann, man $x' = x_0$; $y' = y_0$; $z' = z_0$ erhält. Die Resultirende aus den Schwerkräften aller einzelnen Massen geht daher durch den Massenmittelpunkt; dieser heisst deshalb auch der Schwerpunkt des Massensystems oder des Körpers.

Die Gleichungen 1, 2, 3 dienen dazu, die Lage des Massenmittelpunktes oder des Schwerpunktes zu bestimmen. So findet man für gleich dichte Linien, Flächen und Körper den Schwerpunkt einer geraden Linie in ihrer Mitte,

eines Dreiecks im dritten Theile der Höhe von der Grundlinie weg,

eines Parallelogramms in seinem Mittelpunkte,

einer Pyramide um den vierten Theil der Höhe von der Grundfläche entfernt,

eines Kreisbogens in der Halbirungslinie durch den Mittelpunkt des Kreises, von diesem um $r \frac{\sin \alpha}{\alpha}$ entfernt, wo r der Halbmesser des Kreises und $r\alpha$ die halbe Länge des Bogens ist;

eines Kreissectors in derselben Linie um $\frac{2}{3} r \frac{\sin \alpha}{\alpha}$ vom Mittelpunkte entfernt. Diese Entfernung beträgt bei einem concentrischen Ringstücke mit den Halbmessern r und r_1 $\frac{2}{3} \frac{\sin \alpha}{\alpha} \cdot \frac{r^2 + r r_1 + r_1^2}{r + r_1}$,

bei einem Kreisabschnitte $\frac{2}{3} r \frac{\sin \alpha^3}{\alpha - \sin \alpha \cos \alpha}$,

beim Halbkreise $\frac{4r}{3\pi}$;

bei einer Calotte liegt der Schwerpunkt in der Mitte der Höhe der Calotte und ist vom Mittelpunkte des Kreises um

$$r \cos \frac{\alpha}{2}^2 \text{ entfernt.}$$

Bei einem Kugelausschnitt beträgt diese Entfernung

$$\frac{3}{4} r \cos \frac{\alpha}{2}^2,$$

bei einer concentrischen Kugelschale

$$\frac{3}{4} \frac{r^4 - r_1^4}{r^3 - r_1^3} \cos \frac{\alpha}{2}^2,$$

bei einem Kugelabschnitte

$$\frac{3}{4} r \frac{\sin \alpha^4}{2(1 - \cos \alpha) - \sin \alpha^2 \cos \alpha},$$

bei einer Halbkugel $\frac{3}{8} r$.

Empirisch wird die Lage des Schwerpunktes bestimmt durch Anwendung des Satzes: Ist der Schwerpunkt eines schweren Körpers un-

terstützt, so ist er — vorausgesetzt, dass andere Kräfte nicht wirken — im Gleichgewichte. Hängt man also einen schweren Körper an einem Faden auf, so wird sich der Körper so drehen, dass sein Schwerpunkt in die Verticale des Fadens fällt; die verlängerte Richtung des Fadens geht also durch den Schwerpunkt, wenn der Körper ins Gleichgewicht gekommen ist. Hängt man den Körper an einem zweiten Punkte auf, so erhält man eine zweite Linie, welche durch den Schwerpunkt geht. Dieser ist daher der Durchschnittspunkt beider Linien. Kugeln lässt man auf Wasser oder Quecksilber schwimmen, und bestimmt den höchsten Punkt der ruhenden Kugel. In dem Durchmesser durch diesen Punkt liegt der Schwerpunkt.

Ist ein Körper um eine Axe beweglich, welche nicht durch den Schwerpunkt geht, so giebt es für ihn zwei Gleichgewichtslagen; in beiden muss die Verticale durch den Schwerpunkt die Axe schneiden, der Schwerpunkt kann aber über oder unter der Axe liegen. Liegt er oben, so wird die geringste Drehung des Körpers um diese Axe dem Gewichte des Körpers ein Drehmoment nach der Seite hin geben, nach welcher der Körper bereits gedreht ist; das Gewicht des Körpers wird also fortfahren ihn weiter nach dieser Seite hin zu drehen, und wird suchen ihn in die zweite Gleichgewichtslage zu bringen, bei welcher der Schwerpunkt unter der Drehaxe liegt. Befindet sich der Körper in dieser zweiten Gleichgewichtslage, so wird nach einer Drehung das Gewicht des Körpers ihn der verlassenen Gleichgewichtslage wieder zuführen, in welche er durch Schwingungen um diese zurückkehrt. Nach diesem verschiedenen Verhalten des Körpers nennt man die zweite Gleichgewichtslage die stabile, dagegen die erste die instabile oder labile. Geht die Axe durch den Schwerpunkt, so ist die Schwerkraft an diesem Körper in jeder Lage im Gleichgewichte; dieses nennt man wohl auch ein indifferentes Gleichgewicht. Beim stabilen Gleichgewichte liegt der Schwerpunkt möglichst tief, beim labilen möglichst hoch. Darauf, dass für ein stabiles Gleichgewicht der Schwerpunkt möglichst tief liegen muss, beruhen die mancherlei Spielereien, die Burzelmännchen, der berganlaufende Kegel, die chinesische Puppe, welche sich selbst die Treppe hinabstürzt, indem sie absatzweise sich überschlägt.

Wird ein Körper durch beliebige Kräfte bewegt, so bewegt sich sein Schwerpunkt als ob alle Masse in ihm vereinigt wäre, und als ob alle Kräfte parallel zu ihrer Richtung durch den Schwerpunkt gehen würden. Dabei dreht sich der Körper um den Schwerpunkt, wie er sich drehen würde, wenn der Schwerpunkt unbeweglich wäre, und die Kräfte ungeändert an dem Körper wirkten.

Ein schwerer Körper, der im luftleeren Raume hinausgeworfen wird, beschreibt mit seinem Schwerpunkte eine Parabel, wie sie ein einzelner schwerer Punkt beschreiben würde. Dabei dreht er sich um seinen Schwerpunkt, wenn er anfänglich eine solche Drehung erhalten hat. Ist dies nicht der Fall, so bewegt er sich so, dass eine Ebene, welche durch drei bestimmte Punkte des Körpers geht, ihren früheren Lagen stets parallel bleibt, er dreht sich nicht. In der Luft dagegen wirkt der ganze Widerstand der Luft auf Abänderung der Bewegung des Schwerpunktes; zugleich wird aber der Luftwiderstand auch eine Drehung des Körpers um seinen Schwerpunkt hervorrufen, wenn der Körper nicht symmetrisch um eine Linie durch den Schwerpunkt in der

Richtung der Bewegung ist. Diese Drehung giebt dann zu Verschiedenheit des Luftwiderstandes Veranlassung, wodurch rückwärts die Bewegung des Schwerpunktes eine andere wird, wodurch sich z. B. die seitliche Abweichung der Geschosse erklärt.

Erhält eine Billardkugel einen Stoss, so nimmt der Schwerpunkt derselben die Bewegung an, welche er erhalten hätte, wenn der Stoss durch ihn gegangen wäre, zugleich aber fängt die Kugel an sich um den Schwerpunkt zu drehen, als ob dieser beim Stosse festgehalten worden wäre. Bei der Bewegung über das Billard wird die Kugel im Allgemeinen theils rollen, theils gleiten. Dem letzten widersteht die Reibung. Die Bewegung des Schwerpunktes ändert sich dadurch, als ob eine Kraft durch ihn gehen würde, welche der Reibung an Grösse und Richtung gleich ist. Diese kann die Bewegung des Schwerpunktes je nach der Grösse und Richtung der Rotation verzögern oder beschleunigen, auch aus ihrer Richtung ablenken; sie wirkt überdies immer dahin, den das Billard berührenden Punkt der Kugel zur Ruhe zu bringen, oder die Rotation so abzuändern, dass endlich ein einfaches Rollen ohne Gleiten der Kugel eintritt.

Betrachtet man ein System von Massen, welche sich gegenseitig anziehen oder abstossen, wobei zwischen je zwei Massen gleichgrosse aber entgegengesetzte Kräfte wirken, so bewegt sich der Schwerpunkt dieses Systems geradlinig und gleichförmig, oder er ist in Ruhe, weil alle Kräfte, auf ihn übertragen, sich paarweise aufheben. So wird die Bewegung des Schwerpunktes unseres Sonnensystemes eine gleichförmige geradlinige sein müssen, wenn nicht Kräfte von anderen Sonnensystemen sich bei weiter fortgesetzten Beobachtungen zeigen. Eine aufgehängte Locomotive wird durch die Arbeit des Dampfes ihren Schwerpunkt nicht bewegen können, abgesehen von dem kleinen Widerstande, welchen der austretende Dampf erleidet; der Schwerpunkt wird aber durch die Bewegung der Dampfkolben und ihrer Triebstangen seine relative Lage gegen das Gestell periodisch ändern; dieses wird sich also so bewegen, dass der gegen dasselbe bewegliche Schwerpunkt immer in derselben Stelle bleibt. *Hz.*

Schwerspath, *Spathum ponderosum*, der gewöhnliche Name des auch als Baryt, Barytspath u. s. w. bezeichneten natürlichen schwefelsauren Baryts (s. 2te Aufl. Bd. II. Abth. 1, S. 679).

Schwerstein syn. Scheelit (s. d.).

Schwertantalerz s. Tantalit.

Schweruranerz s. Uranin.

Schwimmblase[1]). Die Schwimmblase einiger Fische aus der Classe der Knorpelfische, insbesondere aber jene von *Acipenser Huso* (Hausen), *A. Güldenstaedt* (Osseter), *A. stellatus* (gesternter Stör), und *A. ruthenus* (Stalet), bildet getrocknet und präparirt,

---

[1]) Literatur: Th. Martius, Lehrb. d. pharm. Zoologie, S. 68 u. ff. — Otto Berg, Pharm. Waarenkunde, S. 40. — Redwood, Pharmaceutical Journ. T. X, p 67, 114, 126, 26, 600. — Pereira, ebend. T. XII, p. 343 — Th. Martius Buchner's neues Repertorium, Bd. III, S. 49; Derselbe ebend. Bd. V, S. 49. — Berlin, Archiv d. Pharm. Bd. XLIII, S. 34. — Scherer, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XL, S. 46.

einen sehr wichtigen Handelsartikel: die sogenannte Hausenblase (Fischleim, *Colla piscium*, *Ichtyocolla*). Die Hausenblase wird vorzugsweise aus den oben namentlich aufgeführten Fischen gewonnen, jedoch wurden dazu auch hie und da die Schwimmblasen einiger anderen grossen Fische, wie auch selbst andere Organe derselben, z. B. die Eierstöcke, verwendet. Die Schwimmblase der erwähnten Acipenserarten, zumal jene von *A. Güldenstaedt*, weniger die der Hausen, liefert die beste Hausenblase. Man erhält sie auf nachstehende Weise: Die frischen Schwimmblasen werden in heisses Wasser gebracht, sorgfältig von dem daran sitzenden Blute befreit, der Länge nach aufgeschnitten, abgewaschen und dann der Luft ausgesetzt, so zwar dass die innere zarte silberne Haut oben liegt. Nach dem Trocknen entfernt man durch Klopfen und Reiben dieses feine Häutchen, befeuchtet die Schwimmblase, und bringt sie dann in verschiedene Formen, gewöhnlich Hufeisen-, Herz- oder Leierform. Die im Handel vorkommenden Sorten führen die Namen Ringel- oder Klammernhausenblase, Zungen- oder Blätterhausenblase, und Bücherhausenblase. Die geschätzteste Hausenblase ist die astrachanische, die vom Osseter stammt. Die ostindische Hausenblase stammt, nach Pereira und den in der Londoner Ausstellung vorgelegten Proben, von keiner Acipenserart, sondern von *Polynemus plebejus*. Die falsche Hausenblase von Para ist keine Schwimmblase, sondern der getrocknete Eierstock von *Silurus Tarkerii*, einem Fische, der in Paramaribo unter dem Namen Geebagger bekannt ist, und dort häufig an der Seeküste gefangen wird. Die surinamsche Hausenblase dagegen soll von *Sciaena rubella* abstammen.

Echte gute Hausenblase ist weiss bis bräunlich, durchscheinend, irisirend, sehr zähe, biegsam, nur in der Richtung der Fasern sehr leicht zerreissbar, geruch- und geschmacklos, und lässt bei der Lösung in Wasser nur etwa 2 Proc. flockigen Rückstand. In Wasser und wässerigem Alkohol quillt sie auf und löst sich bei 30° bis 40° C. Ein Gewichtstheil Hausenblase giebt mit 24 Thln. Wasser beim Erkalten eine schöne durchsichtige Gallerte, beim weiteren Eintrocknen einen fast farblosen Leim. Verfälschungen und Surrogate der Hausenblase sind sehr häufig.

Es ist nur eine chemische Analyse der Hausenblase bekannt, die von John angestellt wurde. Er fand darin: Thierleim 70,6 Proc., Osmazon 16,0 Proc., Milchsäure, Kali-, Natron- und Kalksalze 4,0 Proc., unlösliche Membran 2,5 Proc., Wasser 7,0 Proc. Es bedarf kaum der Erwähnung, dass diese Analyse kaum noch von Werth ist.

Scherer unterwarf die Hausenblase der Elementaranalyse. Er fand: Kohlenstoff 50,5, Wasserstoff 6,9, Stickstoff 18,8, Sauerstoff 23,7, Zahlen, welche mit denen anderer leimgebender Gewebe übereinstimmen. Mulder erhielt ähnliche Zahlen bei der Analyse der Fischleimgelatine.

Die Hausenblase dient zur Bereitung von Gallerten, zum Klären verschiedener Flüssigkeiten und zur Bereitung des englischen Pflasters, zu welchem jedoch jetzt meist weisser Leim verwendet wird. Abgekocht und mit Candiszucker versetzt liefert sie den Mundleim. Ein guter Porcellan- und Steingutkitt wird aus 2 Thln. Hausenblase, 1 Thl. Mastix, $\frac{1}{2}$ Thl. Gummi Ammoniacum, in 22 Thln. Weingeist aufgelöst, bereitet. Nach den Mittheilungen von Th. Martius

werden in England, wo man Gelées sehr gern geniesst, zur Bereitung derselben, so wie zum Klären des Porters reichliche Mengen consumirt. Um den Fischleim schneller zur Lösung zu bringen, existiren in London mehrere durch Dampfmaschinen getriebene Anstalten, in welchen die verschiedenen im dortigen Handel vorkommenden Hausenblasensorten in warmen Wasser eingeweicht, gereinigt und dann zwischen stählernen Walzen zu langen dünnen Blättern ausgewalzt werden, welche durch Zirkelmesser zu Fasern von beliebiger Dicke zerschnitten werden können (*isinglass*). *G.-B.*

Schwimmkiesel, Schwimmstein, *Quartz nectique*, *Silice nectique*, *Spongiform Quarz*, ein eigenthümliches Mineral, welches knollen- und nierenförmige Stücke, die im Inneren zum Theil zellig sind, bildet, auch als Ueberzug vorkommt und wesentlich aus Kieselsäure besteht. Man hat dieses Mineral, weil es einige Procent Wasser enthält, als eine Abänderung des Opal betrachtet, doch dürfte das Wasser nur hygroskopisches sein, und somit der Schwimmkiesel nur eine Varietät des Quarzes bilden. Er zeichnet sich durch seine scheinbare grosse Leichtigkeit aus, indem er vermöge seiner lockeren Beschaffenheit auf dem Wasser so lange schwimmt, bis er genügend Wasser eingesaugt hat und dann untersinkt. Er ist matt, undurchsichtig oder an den Kanten durchscheinend, gelblich- bis graulichweiss oder gelblichgrau, rauh und mager anzufühlen und scheinbar weich bis zerreiblich, da die kleinsten Theilchen nur lose verbunden sind. Vor dem Löthrohre und gegen Säuren verhält er sich wie Quarz, mit Säuren jedoch auch schwach brausend in Folge eingemengten kohlensauren Kalks. Er findet sich besonders ausgezeichnet bei St. Ouen bei Paris und enthält, nach Ehrenberg's Untersuchungen, Kieselpanzer von Infusorien. *K.*

Schwitzen, ein Ausdruck, der bei verschiedenen chemischtechnischen Operationen gebraucht wird, meistens um eine in Folge einer chemischen Reaction eingetretene Erwärmung anzuzeigen (vergl. unter Leder, Bd. IV, S. 796 und Malz, Bd. V, S. 79 u. a.).

Scilla maritima[1]). Die fleischige Zwiebel von *Scilla maritima*, zu den Liliaceen gehörend, wächst wild an den Küsten des Mittelländischen Meeres; sie ist officinell und daher seit älteren Zeiten vielfach chemisch untersucht, unter anderen früher von Vogel und von Buchner, später von Tilloy, Wittstein und von Landerer. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind jedoch sehr unbefriedigend.

Die Zwiebel enthält ätherisches Oel, eine scharfe Substanz, einen bitteren Stoff, Schleim, Zucker und, nach Landerer, auch Amylum, Fett, phosphorsauren und citronsauren und vielleicht weinsauren Kalk.

Bei der Destillation der Zwiebeln mit Wasser wird ein ätherisches Oel erhalten, es ist dünnflüssig, wenig gefärbt, riecht durchdringend unangenehm, dem Knoblauchöl ähnlich, nach Anderen dem Senföl ähnlich, verursacht ein Brennen auf der Haut, ebenso wirkt seine weingeistige Lösung.

---

[1]) Buchner, Döbereiner's Jahrbuch. 1811. S. 1. — Vogel, Annal. de chim. T. LXXXIII, p. 147; Schweigger's Journ. Bd. VI, S. 101. — Tilloy, Journ. de pharm. T. XII (1826), p. 635; [3.] T. XXIII, p. 406; Pharm. Centralbl. 1854. S. 93. — Landerer, Buchner's Repert. Bd. XLVII, S. 442; Bd. XCV, S. 259.

Die scharfe harzartige Substanz der Zwiebel ist nicht flüchtig, löslich in Alkohol, aber unlöslich in Aether, sie ist scharf und wirkt giftig.

Der Bitterstoff der Meerzwiebel ist das sogenannte Scillitin (s. Bd. V, S. 147); dem früher darüber Gesagten ist Folgendes hinzuzufügen. Marais zieht zur Darstellung desselben die trockene Zwiebel mit 90grädigem Alkohol aus, setzt dann Kalkmilch hinzu und schüttelt mit Aether, so lange dieser noch Bitterstoff aufnimmt. Von der klaren Flüssigkeit wird nach dem Absetzen der Aether abdestillirt, der Rückstand verdampft und zur Entfernung von Fett mit 90procentigem Alkohol ausgezogen, bei dessen Verdunstung Scillitin in gelblich weissen Blättchen zurückbleiben soll.

Nach Walz scheidet sich das Scillitin ab, wenn man das alkoholische Extract der Zwiebel mit Wasser anreibt, dann mit Wasser verdünnt und stehen lässt.

Das Scillitin soll stickstoffhaltend sein, alkalisch reagiren und mit Essigsäure eine Verbindung bilden; es schmilzt beim Erhitzen und zersetzt sich. Seine Lösung wird durch Tannin hellgelb, durch Eisenchlorid orangegelb und durch Platinchlorür gelb gefärbt. Es wird durch Ammoniak und durch kohlensaures Kali zersetzt, wobei seine Bitterkeit zerstört wird. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit schön rother Farbe, auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein grüner Niederschlag aus. Concentrirte Salpetersäure giebt damit eine rothe Lösung, die durch Wasser nicht gefällt wird. Salzsäure wirkt nicht auf Scillitin ein.

Righini vermuthet, dass das Scillitin unreines Veratrin sei, doch ist das nur eine nicht weiter begründete Annahme; das Scillitin gehört jedoch auch zu den narkotisch scharfen Giften, in Gaben von 0,03 bis 0,04 Grm. soll es heftige Entzündung der Verdauungsorgane hervorbringen; bei der endosmotischen Anwendung wirkt es rein narkotisch.

Die Angaben darüber, ob Stärkmehl in den Meerzwiebeln enthalten sei, sind widersprechend; diese enthalten aber auch gährungsfähigen Zucker, und man benutzt die zerquetschten Zwiebeln in Griechenland, um durch Gährung daraus Branntwein darzustellen; die Ausbeute soll jedoch viel bedeutender sein, wenn die Masse vor der Gährung mit Salzsäure behandelt wird; aus 100 Maass Meerzwiebeln sollen 2 Maass Branntwein von 36° B. erhalten werden. Durch Rectification des sehr fuseligen Branntweins erhält man ein ätherisches Oel, das zum Theil erst bei der Gährung entstanden ist; dieses Fermentoleum ist aber ganz verschieden von dem ursprünglich in den Zwiebeln enthaltenen ätherischen Oele (Landerer).

Das Fett der Meerzwiebeln soll geschmacklos, in Aether löslich, in Alkohol unlöslich sein, es ist nicht näher untersucht, so wenig wie die Aschenbestandtheile. *Fe.*

Scillitin s. Scilla maritima.

Scirpus. Die Asche von *Scirpus lacustris* ist von Fleitmann[1]) und von Schulz-Fleeth[2]) untersucht; sie enthält nach Abzug von Kohle in 100 Thln.:

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVIII, S. 391. — [2]) Pogg. Annal. Bd. LXXXIV, S. 80; Pharm. Centralbl. 1851 S. 868.

Kali	15,3	9,7
Natron	—	5,0
Kalk	7,3	7,0
Magnesia	2,6	2,3
Eisenoxyd	1,17	0,24
Schwefelsäure	4,8	5,5
Kieselsäure	28,1	46,5
Kohlensäure	—	7,9
Phosphorsäure	9,5	4,8
Chlornatrium	27,3	10,1
Chlorkalium	3,9	—

Fe.

Scleretinit s. Skleretinit.

Sclerinit s. Sklerinit.

Scolexeros von Pargas in Finnland ist, nach Nordenskiold's Analyse [1]), eine Varietät des Labradorits.

Scolezit s. Skolezit.

Scoparin nennt Stenhouse [2]) einen krystallinischen Farbstoff, welcher in dem Kraute des Besenginsters, *Spartium scoparium*, Familie der *Papilionaceen* enthalten ist. Formel = $C_{21}\,H_{11}\,O_{10}$.

Man erhält diesen Körper auf folgende Art: Die zerkleinerte Pflanze wird mit Wasser ausgekocht; das durch Abdampfen eingeengte Decoct gesteht beim Erkalten zu einer von Chlorophyll grün gefärbten Gallerte, welche von einer flüchtigen Pflanzenbase, dem Sparteïn, einen sehr bitteren Geschmack hat und das Scoparin einhüllt. Letzteres wird durch wiederholtes Auflösen der Gallerte in kochendem Wasser, welchem etwas Salzsäure zugesetzt worden, und Erkaltenlassen rein gewonnen. Man kann auch den beim Erkalten der wässerigen Lösung sich zuerst ausscheidenden Antheil vorwegnehmen und das später sich absondernde Scoparin für sich sammeln.

Das im Vacuum oder bei 100°C. getrocknete Scoparin ist eine grünlichgelbe spröde amorphe Masse ohne Geschmack und Geruch. Es reagirt neutral, ist in kaltem Wasser und Weingeist schwer, in den kochenden Flüssigkeiten leichter löslich. Auch von kohlensauren und ätzenden Alkalien, von Baryt- und Kalkwasser wird es gelöst. Die wässerige und weingeistige Lösung ist gelbgrünlich, die in Alkalien intensiv gelbgrün. Aus der letztern durch Salzsäure oder Essigsäure gefällt, ist es weiss. Der gewaschene Niederschlag giebt mit kochendem Wasser wieder eine rein hellgelbe Lösung, welche bei sehr langsamem Erkalten das Scoparin zum Theil in gelben sternförmigen Krystallen, theils als Gallerte absetzt. Am besten erhält man Krystalle durch freiwilliges Verdunsten der alkoholischen Lösung. Die Krystalle, mit einer unzureichenden Menge starken Alkohols gekocht, lösen sich theilweise auf, der Rest zeigt sich aber dann sehr schwer löslich in Wasser und Weingeist. Durch Behandeln desselben mit Ammoniak und Ausfällen mit Essigsäure wird ihm die ursprüngliche Löslichkeit und die Fähigkeit, aus heissem Wasser beim Erkalten zu krystallisiren,

---

[1]) Schweigg. Journ. Bd. XXXI, S. 417. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVIII, S. 1 etc.

wiedergegeben. In gewissem Grade löst sich das Scoparin auch in concentrirten Säuren, zersetzt sich aber beim Kochen dieser Lösungen, sowie der in alkalischen Flüssigkeiten. Salpetersäure verwandelt das Scoparin in Pikrinsäure. Von Chlorkalk wird es dunkelgrün, von Brom braungrün gefärbt, ohne damit eine krystallinische Verbindung zu bilden. Die Lösungen desselben geben mit neutralem und basisch-essigsaurem Blei grüngelbe flockige Niederschläge; von salpetersaurem Silber und Quecksilberchlorid werden sie nicht gefällt.

Das Scoparin wirkt in Dosen von 5 — 6 Gran als starkes Diureticum. *Wp.*

Scorbutgras s. Cochlearia.

Scordiin, Scordiumbitter nennt Winckler[1]) einen bittern Stoff, welcher sich im Lachenknoblauch, *Teucrium Scordium*, Familie der *Labiaten* findet. Man erhält denselben auf folgende Weise: die Pflanze wird mit Alkohol ausgezogen, die Flüssigkeit mit $^1/_8$ Wasser gemischt und der Alkohol abdestillirt. Das im wässerigen Residuum ausgeschiedene Chlorophyll wird abfiltrirt, dann verdünnt man mit Wasser, fällt mit essigsaurem Blei, entfernt den Ueberschuss des Bleis mit Schwefelsäure und diese mit kohlensaurem Kalk, filtrirt und bringt im Wasserbade zur Trockne. Aus dem Rückstande zieht warmer Aether den Bitterstoff aus, welcher beim Verdunsten desselben zurückbleibt. Mit kaltem Wasser gewaschen stellt er eine honiggelbe fast durchsichtige Masse dar, die, völlig ausgetrocknet, sich zu einem weissen Pulver zerreiben lässt. Er ist unkrystallisirbar, schmeckt angenehm aromatisch und bitter, schmilzt in der Wärme zu einem blassgelben öligen Liquidum, und zersetzt sich in höherer Temperatur. In kaltem Wasser ist er unlöslich, heisses bekommt davon einen bitteren Geschmack, kalter Aether löst ihn wenig, kalter Alkohol hingegen leicht. Verdünnte Säuren sind ohne Wirkung. Concentrirte Salpetersäure löst das Scordiumbitter leicht auf, concentrirte Schwefelsäure färbt es rothbraun. Die durch Aetzkali hervorgebrachte gelbe Lösung wird bald braun. *Wp.*

Scordiumbitter s. Scordiin.

Scorilith s. Skorilith.

Scorodit s. Skorodit.

Scorzonera. Die Wurzeln der *Scorzonera hispanica* L. aus der Familie der Cichoraceen, enthalten Stärkmehl.

Scrophulacrin
Scrophularesin } s. unter Scrophularia.

Scrophularia. Kropfwurzel. Scrophelkraut. Die Pflanze erhielt ihren Namen nach der Form der Wurzel, in der man auch der Gestalt wegen ein Heilmittel gegen Halsgeschwülste gefunden zu haben glaubte. Walz[2]) hat zwei Species untersucht, die *Scrophularia aquatica* und *Scrophularia nodosa*.

---

[1]) Repert. f. d. Pharm. Bd. XXXVIII, S. 252.
[2]) Jahrb. f. prakt. Pharm. Bd. XXVI, S. 296; Bd. XXVII, S. 12.

Scrophularia aquatica L. Diese Pflanze wächst an sehr feuchten Stellen, an Wassergräben und ähnlichen Plätzen; das Kraut war früher officinell unter dem Namen *Herba Betonicae aquaticae.* Die während der Blüthe gesammelte Pflanze verliert beim Trocknen $^5/_6$ ihres Gewichtes an Wasser; die getrocknete Pflanze der Dampfdestillation unterworfen, giebt ein schwach saures Destillat, das mit Baryt gesättigt sich röthlich färbt; die auf dem Destillat schwimmende Fetthaut wird durch Aufgiessen von Aether gelöst; beim Verdampfen des Aethers bleibt eine gelbliche fettartige Substanz zurück, welche den Geruch des Krautes in hohem Grade zeigt; beim langsamen Verdunsten des Aethers bildet sie 4 bis 5 Millim. lange Nadeln, Walz nennt sie Scrophularosmin; Eigenschaften sind nicht weiter angegeben. Das beim Abdampfen der neutralisirten Flüssigkeit bleibende Barytsalz bildet durch Umkrystallisiren aus Wasser (worin es sich nicht vollständig löst) und Behandeln mit Thierkohle gelblich weisse zerfliessliche Krystallmassen; diese enthalten auf 76,5 (1 Aeq.) Baryt 254,0 Säure, die eigenthümlich sein soll, aber nicht näher untersucht ist.

Die wässerige Abkochung der Pflanze wird mit Bleizuckerlösung, das Filtrat davon mit Bleiessig gefällt; aus der von dem Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit wird zuerst das überschüssige Bleioxyd durch kohlensaures Natron gefällt, und nach Abscheidung des kohlensauren Bleioxyds Gerbsäure zugesetzt; der Gerbstoffniederschlag wird mit Alkohol ausgezogen, worin er sich nur zum Theil löst, während Pflanzenleim zurückbleibt; der weingeistige Auszug wird mit geschlämmter Bleiglätte digerirt zur Entfernung alles Gerbstoffs; beim Verdunsten des Filtrats bildet sich eine schuppig-krystallinische Haut, aus der Aether einen harzartigen kratzenden Stoff löst, den Walz Scrophulacrin nennt, während Wasser einen bitter schmeckenden Körper löst, das β Scrophularin; es bleibt dann ein in Wasser und Aether unlöslicher harziger Rückstand, das Scrophularesin, das einen kratzenden Geschmack zeigt.

Der Bleizuckerniederschlag enthielt Gerbstoff, Aepfelsäure, Farbstoff, Chlorophyll und Harz; Bleiessig fällt Gummi, Pektin, Harz und Pflanzenleim. In der vom Gerbstoffniederschlag abfiltrirten Flüssigkeit blieb neben Gummi noch etwas Zucker.

Wird die wässerige Abkochung der Pflanze nach dem Abdampfen zur Extractconsistenz mit absolutem Alkohol behandelt, so löst dieser β Scrophularin, Scrophulacrin, Harz, Gerbstoff u. s. w.; im Rückstand bleibt neben Gummi, Pektin u. s. w. eine humusartige Substanz. Das β Scrophularin, der Bitterstoff der *Scrophularia aquatica*, ist dem α Scrophularin der *Scrophularia nodosa* (s. unten) sehr ähnlich, scheint aber verschieden in Geschmack und in seiner Löslichkeit, die wässerige Lösung giebt mit Gerbsäure einen weissen flockigen Niederschlag.

100 Thle. der getrockneten Pflanze geben 7,8 Thle. Asche (Zusammensetzung s. unten).

Scrophularia nodosa L. Diese in manchen Gegenden häufig an Gräben und Flussufern wachsende Pflanze ward früher in Abkochung innerlich und äusserlich gegen Kröpfe, Drüsengeschwülste u. s. w. verwendet. Die junge Pflanze verliert beim Trocknen $^4/_5$ ihres Gewichts an Wasser; die frisch getrocknete Pflanze im Dampfapparat mit Wasser destillirt gab ein saures Destillat, auf dem eine fettartige Haut schwamm, die mit Aether behandelt, Scrophularosmin gab. Das wässerige Destillat

enthielt, nach Walz, Propionsäure neben wenig Essigsäure. Nachdem die Pflanze sammt Wurzeln getrocknet ein Jahr lang aufbewahrt war, zeigte sich das Destillat viel stärker sauer, und enthielt jetzt mehr als die Hälfte Essigsäure. Aus der wässerigen Abkochung des Krautes fällt Bleizucker neben unorganischen Säuren, Weinsäure, Aepfelsäure, Citronsäure, eisengrünende Gerbsäure, braunen Farbstoff, humusartige Substanz, Chlorophyll und ein in Aether unlösliches gelbrothes Harz. Aus der von dem Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit fällt Bleiessig ausser den angeführten Säuren Gummi, Stärkmehl und Pektin. Die von dem Bleiniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wird dann (wie oben bei *Scrophularia aquatica* angegeben) mit kohlensaurem Natron behandelt, die Lösung mit Gerbstoff gefällt, der Niederschlag mit Weingeist behandelt und die weingeistige Lösung mit geschlämmtem Bleioxyd digerirt. Beim freiwilligen Verdunsten des Filtrats scheidet sich dann αScrophularin in krystallinischen Schuppen ab, die durch Behandeln mit Aether von einem gelben Harz befreit werden. Das αScrophularin löst sich langsam in Wasser, die Lösung schmeckt bitter und wird durch Gerbstoff in weissen Flocken gefällt.

Wird die mit Wasser ausgekochte Pflanze getrocknet, dann mit Alkohol ausgezogen und das Filtrat verdampft, so bleibt eine grünbraune harzartige Masse von bitterem Geschmack zurück, die sich nur theilweise in Wasser löst; der darin unlösliche Theil löst sich zum Theil in Alkohol; die alkoholische Lösung mit Bleizucker gefällt und dann mit Schwefelwasserstoff behandelt, giebt nach dem Filtriren und Abdampfen ein bräunliches Pulver, dem Wasser geringe Mengen Scrophularin entzog; aus dem Rückstand löst absoluter Aether ein Harz mit goldgelber Farbe, das beim Verdampfen der ätherischen Lösung theils in Form gelblichweisser Krystalle, theils als bräunlichgelbe schmierige Masse zurückbleibt; die letztere wird bei längerem Stehen auch krystallinisch. Das Harz ist löslich in Weingeist wie in Aether, aber unlöslich in Wasser, es schmilzt beim Erhitzen.

100 Thle. der getrockneten *Scrophularia nodosa* geben 7,5 Asche. 100 Thle. Asche enthielten, von:

	Scrophularia aquatica.	*Scrophularia nodosa.*
Kali	2,3	4,4
Natron	—	13,1
Kalk	15,2	25,5
Magnesia	5,8	13,1
Eisenoxyd	1,3	1,0
Chlornatrium	24,3	6,2
Schwefelsäure	4,1	3,1
Phosphorsäure	25,3	13,0
Kohlensäure	8,0	15,2
Kieselsäure	7,0	4,5
Kohle und Sand	7,0	0,8

Fe.

Scrophularin, Scrophularosmin } s. unter Scrophularia.

Scutellarin hat Cadet de Gassicourt[1]) einen Körper ge-

[1]) Journ. de Pharm. 1824, T. X, p. 432; Repert. f. d. Pharm. Bd. XIX, S. 363.

nannt, welcher in *Scutellaria lateriflora*, Familie der *Labiaten*, vorkommt. Er bildet eine zerfliessliche hellbraune, in Wasser und Alkohol lösliche Masse, die den Geruch und Geschmack antiscorbutischer Pflanzen besitzt und sich verflüchtigen lässt. Eine genauere Charakteristik des Stoffes fehlt. Die Pflanze enthält ausserdem fettes grünlich gelbes Oel, ätherisches Oel, ein wenig Bitterstoff, Chlorophyll, schleimige, zuckerartige und adstringirende Substanz und Eiweiss. *Wp.*

Scyllit. Eine noch nicht näher untersuchte, (1858) von Frerichs und Städeler[1]) entdeckte, dem Inosit verwandte Substanz. Der Körper enthält weder Schwefel noch Stickstoff; näher ist aber bis jetzt seine Zusammensetzung nicht ermittelt, möglich dass er auch dieselbe Zusammensetzung wie Inosit hat, dem er sich auch dem Vorkommen nach ähnlich verhält, denn während Inosit sich in grösserer Menge in den Nieren gesunder Menschen und höherer Thiere findet, kommt der Scyllit hauptsächlich in den Knorpelfischen und zwar vorzugsweise in der als *Plagiostomen* bezeichneten Abtheilung derselben vor (Rochen, Hayfisch, Seekatze). Er findet sich am reichlichsten in den Nieren des Rochen und des Hays, sowie auch in der Milz und Leber des ersteren und in der Leber und den Kiemen des letzteren.

Zur Darstellung von Scyllit werden die betreffenden Organe des Hayfisches (*Scyllium canicula*), des Rochen (*Raja Batis* und *clavata*), oder des kleinen Dornhays (*Spinax acanthias*) mit grobem Glaspulver zerrieben, mit Weingeist wiederholt angerührt, abgepresst und die filtrirten Auszüge verdunstet, der Rückstand mit Wasser behandelt und das Filtrat wieder verdunstet. Nach dem Behandeln des rückständigen Syrups mit absolutem Alkohol wird der darin unlösliche Theil in Wasser gelöst und der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei sich Krystalle von Taurin und Scyllit abscheiden. Man reinigt diese Krystalle durch Filtrirpapier von der Mutterlauge, und fällt dann den Scyllit aus ziemlich concentrirten Lösungen durch Bleiessig, wobei sich eine Bleiverbindung des Scyllit abscheidet, die nach dem Auswaschen durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird.

Der Scyllit krystallisirt in harten wasserfreien glänzenden monoklinometrischen Prismen, deren Basis auf die scharfe Kante aufgesetzt ist; zuweilen sind die Krystalle tafelförmig, bei rascher Abscheidung dem Inosit ganz ähnlich; sie schmecken schwach süsslich, verändern sich nicht an der Luft, auch nicht beim Erwärmen, lösen sich in Wasser schwieriger als Inosit, sind unlöslich in Weingeist. Der Scyllit schmilzt ziemlich schwer und verkohlt erst bei stärkerer Hitze unter Entwickelung saurer nach verbranntem Zucker riechenden Dämpfe, an der Luft erhitzt verbrennt er mit heller Flamme unter Zurücklassung von Kohle. Der Scyllit löst sich in Salpetersäure von 1,3 specif. Gewicht erst beim Kochen, aber ohne Zersetzung, und Weingeist scheidet ihn wieder unverändert ab. Concentrirte Schwefelsäure wirkt erst beim stärkeren Erhitzen zersetzend auf Scyllit ein, es entwickelt sich schweflige Säure, und die Lösung wird zuerst gelb, dann roth und rothbraun. Mit concentrirter Natronlauge gekocht, färbt er sich nicht und reducirt auch nicht die alkalische Kupferlösung.

Die wässerige Lösung von Scyllit ist neutral, sie wird in mässig

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXIII, S. 48; Chem. Centralbl. 1858, S. 372; Jahresber. v. Kopp u. Will. 1858, S. 550.

concentrirten Lösungen durch Bleiessig kleisterähnlich gefällt; der Niederschlag, in Wasser vertheilt mit Schwefelwasserstoff behandelt, giebt eine Lösung, aus der beim Verdunsten oder durch Zusatz von starkem Alkohol wieder reiner Scyllit sich abscheidet.

Die geringere Löslichkeit in Wasser und das abweichende Verhalten gegen Salpetersäure, Ammoniak und Chlorcalcium unterscheidet den Scyllit von Inosit. *Fe.*

Sebacin nennt Petersen einen durch trockene Destillation von brenzölsaurem Kalk erhaltenen Kohlenwasserstoff (s. 2. Aufl. Bd. II, Abth. 2, S. 425). Man kann so auch das Glycerid der Sebacin- oder Brenzölsäure nennen (s. a. a. O. S. 423).

Sebamid; Sebaminsäure. Das Amid und die Aminsäure der Sebacylsäure oder Brenzölsäure (s. d. Art. 2. Aufl. Bd. II, Abth. 2, S. 424).

Sebenbaum, syn. Sadebaum oder *Sabina*.

Sebin. Das Glycerid der Sebacinsäure (s. 2. Aufl. Bd. II, Abth. 2, S. 423).

Sebipira oder Sipopira. Unter diesem Namen kommt die Rinde von *Sebipira major*, eines in Brasilien einheimischen Baumes, in den Handel; sie hat grosse Aehnlichkeit mit der Alkornokorinde und ist von Buchner [1]) und von Bley [2]) untersucht und enthält danach Gerbstoff, etwas fettes Oel, Harz, Zucker u. s. w.

Secale cornutum. Vergl. den Art. Mutterkorn (Bd. V, S. 410). Das Mutterkorn hat nach der Trennung aus den Aehren der Gräser, in denen es entsteht, seinen Vegetationscyclus nicht vollendet, sondern wenn es auf eine geeignete Unterlage, feuchte Erde oder Moos gebracht wird, so entwickeln sich daraus neue Organismen [3]). Hierbei zeigt sich nun auch ein Unterschied des von verschiedenen Mutterpflanzen herstammenden Mutterkorns, insofern nämlich die neuen Gebilde vom Mutterkorn des Roggens eine abweichende Form von denen des Weizens und diese wiederum von denen der sogenannten Riedgräser (*Carices*) haben.

Winckler [4]) hat das Roggenmutterkorn untersucht und dabei von den früher bekannten abweichende Resultate erhalten. Man befreit zunächst das feingepulverte bei 56° C. getrocknete Mutterkorn durch Behandlung mit Aether von fettem Oel, welches bis zu 34 Proc. darin enthalten ist. Der Rückstand wird mit Wasser ausgezogen, der wässerige Auszug mit starkem Alkohol vermischt und von dem dadurch entstehenden Niederschlage eiweissartiger Substanzen abfiltrirt. Von dem Filtrate destillirt man den Alkohol ab, und bringt die rückständige Flüssigkeit zur Trockne. Dabei scheidet sich eine geringe Menge einer braunen Substanz (Wiggers' Ergotin) ab, welche sich bei weiterer Concentration der Flüssigkeit wieder auflöst, durch Verdünnung aber, oder bei Behandlung des trocknen Rückstandes mit Wasser oder Alko-

[1]) Repertor. d. Pharm. Bd. XXXII, S. 170. — [2]) Trommsd. N. Journ. Bd. XXIII, Abth. 1, S. 62. — [3]) Tulasne Annal. des Scienc. naturell. [3]. Botanique. T. XX. p. 5. 1853. — [4]) Jahrb. f. prakt. Pharm. Bd. XXVI, S. 129 etc.

hol wieder zum Vorschein kommt. Wird dieser Rückstand im Destillationsapparate mit Kalkhydrat erhitzt, so erhält man ein ammoniakalisches und zugleich stark nach Heringen riechendes Destillat, welches alkalisch reagirt. Winckler nennt den im Destillate neben Ammoniak erhaltenen flüchtigen Körper Secalin, er wird aber nichts anderes sein, als Propylamin, oder richtiger Trimethylamin, jene flüchtige organische Base, welche man in der Heringslake und im menschlichen Harne gefunden hat. Winckler glaubte anfangs, dass dies sogenannte Secalin im Mutterkorn an Ameisensäure gebunden sei, nachher war er der Meinung, dass das Ergotin von Wiggers die Stelle der Säure vertrete. Nachträglich [1]) bemerkt er, dass die Aminverbindung des Mutterkorns sich wie Blutroth verhalte, ebenso organisirt und eisenhaltig sei. Der Grund zu dieser Angabe liegt wohl theils darin, dass man aus dem Mutterkorn durch Alkohol, der mit Schwefelsäure angesäuert worden, einen rothen eisenhaltigen Farbstoff ausziehen kann, theils darin, dass getrocknetes Ochsenblut bei der Destillation mit Aetzkalk und Wasser Trimethylamin liefern soll.

Ausser fettem Oel und den eben besprochenen Körpern fand Winckler im Mutterkorn Eiweiss, Zucker, ameisensaure und phosphorsaure Salze.

Es ist hier zu erwähnen, dass nicht bloss das Mutterkorn und das daraus bereitete wässerig-alkoholische Extract, sondern auch manche Schwämme, namentlich der Fliegenschwamm, *Amanita muscaria*, beim Erhitzen mit Kalkhydrat oder Kalilauge den unangenehmen Geruch nach Heringslake entwickeln.

Der schon von Wiggers im Mutterkorn aufgefundene Zucker wurde von Liebig und Pelouze [2]) für Mannit gehalten, neuerdings hat jedoch Mitscherlich [3]) gezeigt, dass dieser Zucker ein eigenthümlicher, ist und nur dann und wann neben demselben auch Mannit vorkommt. Mitscherlich nennt ihn Mycose. Man erhält ihn, wenn feingepulvertes Mutterkorn mit Wasser ausgezogen, der filtrirte Auszug mit basisch-essigsaurem Blei versetzt und die vom entstandenen Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit nach Entfernung des überschüssigen Bleioxyds mittelst Schwefelwasserstoff im Wasserbade zur Syrupsconsistenz abgedampft wird. Hinterlässt eine Probe beim Auflösen in Wasser einen Rückstand, so löst man das Ganze nochmals in Wasser, filtrirt und dampft wieder ein. Bei längerem Stehen der concentrirten Flüssigkeit bilden sich darin Krystalle, die durch Abspülen mit Alkohol von anhängender Flüssigkeit befreit und durch Umkrystallisiren aus Wasser rein erhalten werden. Mitscherlich erhielt einmal aus 2 Kilogramm Mutterkorn etwa 2 Gramm Mycose, ein anderes Mal fast nichts, das dritte Mal zugleich Mannit.

Die Mycose hat die Formel $C_{12}H_{13}O_{13}$. Die Krystalle zeigen rhombische Formen. Sie schmeckt süss, schmilzt bei 100° C. ohne erheblichen Verlust zu einer durchsichtigen Flüssigkeit, die erst nach längerer Zeit krystallinisch erstarrt; bei 130° C. verliert sie 2 Aeq. Wasser, bei 210° C. giebt sie eine feste blasige Masse, die sich, etwas stärker erhitzt, unter Caramelgeruch bräunt, ohne jedoch vollständig in Caramel verwandelt zu sein. Die Mycose ist in Wasser sehr leicht,

[1]) Buchn. N. Repert. Bd. I, S. 220. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XIX, S. 285. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. CVI, S. 15.

in Alkohol sehr schwer löslich. Die wässerige Lösung wird durch Baryt- und Kalkwasser nicht gefällt und selbst durch mehrstündiges Kochen mit Aetznatron nicht gebräunt. Schwefelsaures Kupferoxyd wird nur sehr langsam und in geringem Grade davon reducirt. In concentrirter Salpetersäure löst sie sich auf, die Lösung giebt auf Zusatz von Wasser einen klebrigen Niederschlag, der in Aether und Alkohol löslich, in Wasser unlöslich ist, und beim Erhitzen mit schwacher Detonation zersetzt wird. Mit schwächerer Salpetersäure giebt die Mycose Oxalsäure. In rauchender Schwefelsäure löst sie sich ohne Färbung und Zersetzung auf, letztere tritt erst bei 100° C. mit starker Bräunung ein. Durch längeres Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird sie in Stärkezucker verwandelt. Eine Lösung, welche in 100 C. C. 10,03 Gramm Mycose enthielt, drehte in einer 200 Millim. dicken Schicht die Polarisationsebene um $13^3/_4{}^0$ rechts (die gleiche Menge Rohrzucker $+ 13^1/_3{}^0$, und Dextrin $+ 29^1/_3{}^0$).

Nach Berthelot[1]) zeigt Trehalose (s. d. Art.) mit Mycose die grösste Aehnlichkeit in Zusammensetzung und Eigenschaften, nur ist das Rotationsvermögen derselben merkbar grösser als das von Mycose (gerade dreimal so stark als das von Rohrzucker).

Ramdohr[2]) hat eine vergleichende Untersuchung des Mutterkorns von der Trespe, *Bromus secalinus*, vom Roggen und von der Gerste angestellt. Zunächst wurde der Wasser- und Aschengehalt bestimmt:

	Bromus secal.		*Secale cereale*		*Hordeum vulgare*	
	luft-trocken	bei 100° C. getrocknet	luft-trocken	bei 100° C. getrocknet	luft-trocken	bei 100° C. getrocknet
1. Organ. Stoffe	89,41	96,11	89,38	96,83	83,39	94,51
2. Wasser . .	6,97	0,0	8,10	0,0	11,76	0,0
3. Asche . .	3,62	3,89	2,91	3,17	4,84	5,49

Die trockene Substanz enthielt an Elementarbestandtheilen im Hundert

	Brom. secal.	*Secale cer.*	*Hord. vulg.*
Kohlenstoff	44,75	43,21	37,08
Wasserstoff	8,75	8,29	8,30
Stickstoff	1,10	3,55	3,21
Sauerstoff	41,51	41,78	45,92
Asche	3,89	3,17	5,49

Bei auf einander folgender Behandlung der Mutterkornarten mit Aether, Alkohol, Wasser und verdünntem Ammoniak bekam Ramdohr:

[1]) l'Institut. 1858, p. 361; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIX. S. 34.
[2]) Archiv d. Pharm. Bd. CXXXXI, S. 129 ff.

	Brom. secal.		*Secale cer.*		*Hord. vulg.*	
	luft-trocken	bei 100° C. getrocknet	luft-trocken	bei 100° C. getrocknet	luft-trocken	bei 100° C. getrocknet
1. In Aether lösliche Stoffe	22,4	24,34	23,36	25,42	20,8	23,5
2. In Weingeist lösliche Stoffe	4,6	4,90	14,48	15,77	8,6	9,64
3. In Wasser lösliche Stoffe	10,3	11,10	13,20	14,37	9,1	10,15
4. In Ammoniak lösliche Stoffe . . .	5,9	6,34	5,10	5,55	4,81	5,43
Rückstand .	47,6	51,71	35,57	38,71	44,82	50,74
Verlust . .	1,3	1,32	0,28	0,28	0,54	0,54
Wasser . .	6,9	0,0	8,10	0,0	11,76	0,0

Auch die Asche wurde analysirt:

	Brom. secal.	*Secale cer.*	*Hord. vulg.*
Kieselsäure	15,37	3,59	12,51
Eisenoxyd	1,31	0,70	3,22
Manganoxydoxydul	2,44	3,30	1,66
Magnesia	3,92	3,28	4,40
Kalk	1,61	2,00	2,18
Thonerde	1,09	0,33	0,0
Phosphorsäure	40,47	53,88	43,60
Natron	10,98	14,19	5,49
Kali	21,14	19,14	26,81
Chlornatrium	1,29	0,0	0,0
Verlust	0,0	0,0	0,0

Im Verhalten gegen Chlor, Essigsäure, Salpetersäure und Salzsäure zeigten die verschiedenen Mutterkornarten keine wesentlichen Unterschiede.

Um Mutterkorn im Mehl zu entdecken, behandelt Laneau [1]) das letztere mit einer Lösung von Kalihydrat in 100 Theilen Wasser, womit es zur weichen Paste angerührt wird. Ist Mutterkorn vorhanden, so färbt sich dieselbe dunkelviolett, auf Zusatz von Salpetersäure rosenroth und bei Neutralisation der Säure mit Kali wieder dunkel. Wittstein fand diese Probe nicht scharf genug, insofern reines Roggenmehl durch Kaliflüssigkeit hellgelb und ein bis zu $^1/_{25}$ bis $^1/_{30}$ mit Mutterkorn gemischtes nicht merklich anders gefärbt wurde. Statt dessen legt er Gewicht auf die Entwickelung des Heringsgeruchs bei Behandlung des Mehls mit Kalilauge von 1,33 specif. Gew., womit sich noch ein $^1/_{75}$ an Mutterkorn entdecken lasse. Wiggers hält auch dies Mittel nicht für entscheidend. Er schlägt vor, das verdächtige Mehl mit Aether zu extrahiren und die Flüssigkeit verdunsten zu lassen; ist Mutterkorn vorhanden, so bekommt man einen verhältnissmässig starken Rückstand von fettem Oel. *Wp.*

[1]) Journ. de Pharm. d'Anvers T. XI, p. 92.

Secalin s. unter **Secale**, S. 731.

Sechs-Sulfazotsäure nennt Berzelius [1]) die Metasulfazilinsäure Fremy's, *Acide metasulfazilique* (s. d. Bd. S. 684).

Secretionen. Secretion im eigentlichen Sinn des Wortes ist diejenige Function des lebenden Organismus, durch welche tropfbarflüssige Substanzen aus dem Blute nach freien Oberflächen austreten. Die hiebei zu mannigfachen eigenthümlichen Producten sich gestaltenden austretenden Stoffe heissen Absonderungen, Secretionsproducte, Secrete. Es gehören dazu z. B. die Hautschmiere, der Schleim, die Thränen, der Speichel, die Galle, der Harn, der Samen u. a. m. Einige Secrete werden erst in besonderen Organen, den absondernden Drüsen erzeugt. Hieher gehört z. B. die Galle, die Milch. Im Allgemeinen lässt sich behaupten, dass die Eigenthümlichkeit jedes besonderen Secretes das Resultat der Besonderheit der Absonderungsflächen und der Verhältnisse, unter welchen das Blut an ihnen vorbeiströmt, sei. Die Gesetze der Endosmose, der Diffusion, und der chemischen Affinität spielen hier sicherlich eine grosse Rolle, allein es fehlt noch viel, dass wir die Secretion auf diese Momente überall wissenschaftlich zurückzuführen im Stande wären. Namentlich sind unsere Kenntnisse über den Chemismus der Secretionen noch überaus dürftig. Das Wenige, was darüber bekannt ist, findet seine Stelle passend bei der Beschreibung der einzelnen Secrete.

Ueber den Uebergang fremder von aussen mit den Verdauungsflüssigkeiten oder durch Injection ins Blut gelangter Stoffe in die Secrete sind viele Versuche angestellt. Zu den in die Secrete übergehenden Stoffen gehört vor Allem das Wasser. Nach reichlicher Aufnahme von Wasser werden die Secrete wasserreicher, enthalten überdies aber auch absolut mehr Stoffe aufgelöst als unter normalen Verhältnissen, relativ aber weniger. Jod- und Brommetalle, so wie Quecksilber gehen in den Speichel, Blutlaugensalz Eisensalze Rhodankalium in den Magensaft, Jodkalium Ferrocyankalium Zucker Zinkoxyd nach Einigen Arsen Blei und Kupfer in die Galle, Eisensalze in den Darmsaft, Jodkalium und Zinkoxyd in das Pancreassecret, Zucker und andere Stoffe in den Schweiss über (vergl. auch hierüber die Artikel über die einzelnen Secrete). *G. B.*

Sectweine, *vin sec*, *dry wine*, Wein aus Most, der durch Eintrocknen der Beeren am Weinstock concentrirt ist (s. unter Wein).

Sedativsalz, Homberg's Sedativsalz, *Sal sedativum Hombergi*, syn. Borsäure (2te Aufl. Bd. II. Abth. 2, S. 287).

Sedativspath s. **Boracit.**

Sedimente. Der Ausdruck Sediment ist eigentlich synonym mit Absatz Bodensatz oder Niederschlag überhaupt, meist wird er aber von solchen Absätzen gebraucht, die sich in Flüssigkeiten bilden, in welchen sie ursprünglich suspendirt oder auch wohl gelöst waren, ohne dass die Bildung dieses Absatzes durch ein von aussen einwirkendes Moment veranlasst ist. Sedimente sind demnach freiwillige Absätze aus vorher unklaren, oder auch wohl klaren Flüssigkeiten. Von den

---

[1]) Berzel. Jahresber. Bd. XXVI, S. 114.

mannigfaltigen Sedimenten sind die in organischen Flüssigkeiten sich bildenden von besonderem Interesse. Unter ihnen aber namentlich die Harnsedimente[1]).

Zuweilen wird ein trüber Harn gelassen, der sich nach längerem Stehen in der Weise klärt, dass der trübende Körper sich allmälig zu Boden setzt und ein Sediment bildet. Zuweilen aber wird der Harn vollkommen klar gelassen, und erst beim Erkalten scheiden sich gewisse Stoffe aus und bilden das Sediment.

Die in Harnsedimenten vorkommenden Stoffe sind:

Harnsäure, harnsaure Salze von Kali, Natron, Kalk und Bittererde, oxalsaurer Kalk, Erdphosphate: phosphorsaurer Kalk und Bittererde — phosphorsaure Ammoniak-Bittererde, Cystin, Tyrosin, Schleim und Pflasterepithelien, Eiter, Blut, Samenfäden, Pilze und Infusorien, Faserstoffgerinnsel, *Sarcina ventriculi* Goodsir.

Der Nachweis der in Harnsedimenten auftretenden organischen Gebilde geschieht durch das Mikroskop[2]), der Nachweis der anderen theils ebenfalls durch die mikroskopische Untersuchung, theils aber auf chemischem Wege. Ein systematischer Gang zu ihrer qualitativen Untersuchung ist folgender:

Nachdem man die physikalischen Charaktere des Sedimentes studirt hat, giesse man den überstehenden Harn möglichst vollständig ab, und bringe ein Tröpfchen der rückständigen gut umgeschüttelten Flüssigkeit auf ein Objectgläschen zur mikroskopischen Analyse. Das Uebrige, mit Ausnahme eines kleinen Theils den man bei Seite stellt, sammle man auf einem Filter, und verwende es zu den übrigen Reactionen.

Es sind vier Fälle möglich: entweder zeigt sich das Sediment aus organisirten Gebilden, aus amorphen Massen oder aus Krystallen bestehend, oder auch finden sich diese Formen nebeneinander. Besteht das Sediment aus organisirten Gebilden, so entscheidet über die Natur derselben einfach die mikroskopische Untersuchung. Ist es dagegen amorph oder krystallisirt, so muss neben der mikroskopischen Analyse eine chemische stattfinden.

Amorphe Massen können aus organischen Molecularaggregaten, sie können aber auch aus harnsauren Salzen und phosphorsauren Erden bestehen. Krystalle im Sediment können bestehen aus Harnsäure, oxalsaurem Kalk, phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia und Cystin. Meist sind die Sedimente gemengt, dann findet sich neben krystallisirter freier Harnsäure häufig amorphes harnsaures Natron, zuweilen oxalsaurer Kalk, neben krystallisirter phosphorsaurer Ammoniak-Bittererde amorpher phosphorsaurer Kalk, dazwischen organisirte Gebilde u. s. w.

Anhaltspunkte für die Ermittelung der auf chemischem Wege nachweisbaren Bestandtheile von Harnsedimenten bieten folgende Momente dar:

a) Harnsäure, freie, findet sich nur in saurem meist stark saurem Harn von dunkler Färbung. Das Sediment selbst ist niemals farb-

---

[1]) Vergl. Gorup-Besanez, Anleitung zur zoochemischen Analyse. Nürnberg 1854, S. 294 u. flgde.; und Neubauer, Anleitung zur Analyse des Harns. Wiesbaden, 3. Aufl. 1858. S. 98 u. flgde.

[2]) Für die Erkennung der in Harnsedimenten vorkommenden mikroskopischen Formen ist als treffliches Hülfsmittel zu empfehlen: O. Funke, Atlas der physikalischen Chemie. Leipzig, 2. Aufl.; und Robin et Verdeil, Atlas etc.

los, bisweilen wohl blass, gemeinhin aber von hochgelber, orangerother, brauner Farbe, und von sandigem nicht selten mit freiem Auge schon als krystallinisch erkennbarem Aussehen. Erkannt wird die Harnsäure durch ihre mikroskopische Krystallform, chemisch durch ihr Verhalten gegen Salpetersäure und Ammoniak, von harnsauren Salzen unterschieden durch Krystallform, Unlöslichkeit in heissem Wasser und Harn, und durch ihre vollständige Verbrennlichkeit.

b) Harnsaure Salze finden sich ebenfalls nur in saurem Harn, die Farbe des Harns und Sedimentes ist sehr wechselnd, die des letzteren grauweiss, weiss, rosaroth, braunroth, purpurroth, schwarzbraun. Oft sehen diese Sedimente Schleim, Eiter oder Blut täuschend ähnlich. Erkannt werden sie mikroskopisch durch ihre Form (amorph, oder mit Nadeln besetzte Kugeln, harnsaures Natron), chemisch durch ihre Löslichkeit in Harn oder in Wasser beim Erwärmen, durch ihr Verhalten gegen Salpetersäure und Ammoniak, und ihr Verhalten beim Erhitzen, wobei sie Asche hinterlassen, welche die Basen an Kohlensäure gebunden enthält, wenn sie, was theilweise immer der Fall ist, feuerbeständige sind. Die Gegenwart des Ammoniaks in harnsauren Sedimenten erkennt man durch gelindes Erwärmen derselben mit Kalilauge.

c) Oxalsaurer Kalk findet sich in saurem neutralem und alkalischem Harn, nicht selten auch mit harnsauren Salzen gemengt. Der oxalsauren Kalk haltende Urin besitzt in der Mehrzahl der Fälle eine schöne Bernsteinfarbe. Erkannt wird der oxalsaure Kalk durch seine äusserst charakteristische Krystallform: zierliche glänzende farblose briefcouvertähnliche Octaëder, chemisch durch seine Unlöslichkeit in kaltem und heissem Wasser, in erwärmtem Urin, in Essigsäure und Ammoniak, durch seine Löslichkeit dagegen in Mineralsäuren. Zum Glühen erhitzt verwandelt sich der oxalsaure Kalk ohne Schwärzung in kohlensauren Kalk.

d) Cystin wurde bisher noch sehr selten in Harnsedimenten beobachtet. Erkannt wird das Cystin durch Krystallform und seine chemischen Eigenschaften, wobei besonders sein hoher Schwefelgehalt ins Auge zu fassen ist.

e) Tyrosin wurde ebenfalls höchst selten in Harnsedimenten beobachtet. Die Krystallform und die chemischen Eigenschaften müssen hier Aufschluss geben, doch ist volle Sicherheit nur durch Elementaranalysen gegeben.

f) Phosphorsaure Erden, namentlich phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, schlagen sich in jedem Harn nieder, wenn derselbe in Folge der Zersetzung des Harnstoffs ammoniakalisch geworden ist. Sind sie dagegen schon im frischgelassenen Harn vorhanden, so haben sie semiotische Bedeutung. Besteht ein solches Sediment nur aus Phosphaten, so ist es feuerbeständig. Schmilzt der Rückstand leicht vor dem Löthrohre, braust weder vor noch nach dem Glühen mit Säuren, ist in Salzsäure löslich, durch Ammoniak fällbar, und giebt mit Kobaltsolution ein schwarzbraunes Email, so ist neutraler phosphorsaurer Kalk zugegen. Verbreitet das Sediment beim Erhitzen den Geruch nach Ammoniak, ist der Glührückstand ohne Aufbrausen in Essigsäure löslich, und wird aus dieser Lösung durch Ammoniak krystallinisch gefällt, so ist phosphorsaure Ammoniak-Magnesia zugegen, welche übrigens schon durch ihre charakteristische Krystall-

form mit Leichtigkeit erkannt wird. Schmilzt dagegen der Rückstand vor dem Löthrohr nicht, und verhält sich derselbe im Uebrigen wie neutraler phosphorsaurer Kalk, so ist basisch-phosphorsaurer Kalk vorhanden.

G.-B.

Seeerz, syn. **Raseneisenstein**.

Seekohl s. *Crambe maritima*.

Seesalz, Meersalz. Das aus dem Meerwasser durch freiwilliges Verdunsten an der Luft erhaltene mehr oder weniger unreine Kochsalz (s. b. Kochsalz, Bd. IV, S. 426). Neuerdings haben Schrötter und Pohl [1]) zwei Sorten Seesalz, a. aus dem Salzgarten St. Felice bei Venedig, und b. aus dem von Trapani in Sicilien untersucht; beide Sorten liessen beim Auflösen einen Rückstand, der Thonerde, Eisenoxyd, Magnesia, Kalk, Phosphorsäure, Kohlensäure und Sand enthielt; in der Lösung fand sich weder Kohlensäure, Phosphorsäure noch Fluor, Brom und Jod. 100 Thle. Salz enthielten:

	a.	b.
Chlornatrium	95,91 . . .	96,35
Chlormagnesium	0,46 . . .	0,50
Schwefelsaures Natron . . .	0,40 . . .	0,51
Schwefelsauren Kalk . . .	0,49 . . .	0,45
Unlöslichen Rückstand . .	0,16 . . .	0,07
Wasser	2,58 . . .	2,12

Fe.

Seesalzsäure, syn. für **Salzsäure** s. **Chlorwasserstoff**.

Seeschlamm s. **Schlamm**.

Seetange, Fucus-Arten. Von diesen Seepflanzen, die sich in der offenen See wie am Strande oft in so grossen Massen aufgehäuft zeigen, finden sich zahlreiche Species. Der Seetang findet hauptsächlich locale Anwendung theils als Brennmaterial, theils als Düngmittel; oder man benutzt die Asche, die namentlich wegen ihres Jod- und Bromgehalts zur Verwendung kommt; einige wenige Tangarten finden auch für sich Anwendung, so der Tang *Fucus crispus* (Irländisch- oder Carragheen-Moos, s. d. Art.) und der *Fucus Helmintochorton* (Wurmmoos, s. d. Art.).

Anderson [2]) hat um den Düngewerth der Tange zu bestimmen, verschiedene derselben untersucht: er fand in 100 Thln.:

	Wasser.	Protein-körper.	Asche.	Faser.
Fucus nodosus	74,3	1,7	4,9	19,0
Fucus vesiculosus	70,5	2,0	5,4	22,0
Fucus digitatus	—	—	—	—
„Ende Herbst gesammelt .	88,7	0,9	5,5	4,9
„Anfang Frühling gesammelt	77,3	3,3	10,4	9,0
Seetangdünger	80,4	2,8	10,3	6,4

[1]) Berichte d. Wiener Akademie Bd. VI, S. 224. — [2]) Journ. of Agr. of Highl. Agr. Soc. (New Ser.) Nr. 53, p. 349; Chem. Centralblatt 1856, S. 665.

	1. Fucus nodosus.	2. F. vesiculosus.	3. F. digitatus. Ende Herbst gesammelt.	
			Stengel	Wedel
Kalk	9,6	8,9	7,2	7,3
Magnesia	6,6	5,8	2,7	5,9
Eisenoxyd	0,26	0,35	0,20	0,50
Kohlensäure	6,4	2,2	4,1	2,5
Phosphorsäure	1,7	2,1	2,4	2,6
Schwefelsäure	22,0	28,0	2,2	8,8
Kieselsäure	0,38	0,67	0,33	0,98
Kali	20,0	20,7	5,5	11,9
Natron	4,6	6,1	—	—
Chlornatrium	24,3	24,8	15,3	30,8
Schwefelnatrium	3,6	—	—	—
Jodkalium	0,44	0,23	1,5	2,1
Chlorkalium	—	—	58,4	26,6

Der zum Düngen bestimmte Seetang wird in Schottland auf Haufen gebracht, wobei er fault, und sich in eine breiartige Masse verwandelt, die so auf das Feld gebracht wird.

Stenhouse[1]) zeigte, dass in verschiedenen Fucus-Arten Mannit enthalten sei, er fand in *F. vesiculosus* 1 bis 2 Proc., in *F. saccharinus* 12 Proc., in *Halydris siliquosa* 5 bis 6 Proc.; in *Rhodomenia palmata* etwa 2 Proc., in *F. digitatus* vielleicht 4 bis 5 Proc., im Ganzen untersuchte Stenhouse neun Seetange, und fand in acht derselben Mannit; er schliesst daher, dass man es ziemlich allgemein in diesen Pflanzen finde. Witting[2]) fand im *F. saccharinus* ausser Mannit Dextrin, grünen und braunen Farbstoff, einen harzartigen Körper, Cellulose, eine weder wie Gummi noch wie Schleim sich verhaltende Substanz. O'Shaughnessey[3]) giebt als Bestandtheil von *F. lichenoïdes* Stärke und Pektin an.

Phipson[4]) nimmt an, dass Mannit in den Seetangen sich erst nach dem Absterben der Pflanze aus dem Schleim durch Gährung erzeuge. Seetange, die er 8 Tage lang zwischen Fliesspapier an der Luft liegen liess, hatten einen Ueberzug von krystallinischem Mannit.

Stenhouse[5]) hat durch Versuche gefunden, dass, wenn man *F. nodosus* und *F. vesiculosus* nach Zusatz von etwas Kalk gähren lässt, sich Essigsäure bilde, und zwar von 100 Thln. frischer Pflanze 1,1 bis 1,6 Thle. Essigsäurehydrat. Die Gährung wird bei gewöhnlicher Temperatur in 3 bis 4 Monaten, bei 30° bis 35° C. in 2 bis 3 Wochen vollendet. Werden die Fucus-Arten nach dem Trocknen mit wässeriger Schwefelsäure destillirt, in ähnlicher Weise wie man aus Kleie Furfurol darstellt, so erhält man ein diesem ähnliches Oel, das Fucusol von Stenhouse (vergl. d. Art.).

Die beim Verbrennen der Seetange zurückbleibende Asche enthält lösliche und unlösliche Salze, erstere sind hauptsächlich Kali- und Natronsalze; ausgezeichnet ist die Asche durch den Gehalt an Brom und

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LI, S. 353. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXIII, S. 132. — [3]) Lond. Med. Gaz. 1837. July, p. 566. — [4]) Pharm. Journ. and Transact. April 1857, p. 530. — [5]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXVIII, p. 129; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLIX, S. 241.

4. *F. digitatus.* Stengel. Frühjahr.	5. Gefaulter Seetang.	6. *F. digitatus.*	7. *F. nodosus.*	8. *F. serratus.*	9. *F. vesiculosus.*	10. *F. saccharinus.*
4,6	18,1	10,9	11,6	14,4	8,3	16,7
10,9	6,5	6,8	9,9	10,3	6,1	10,9
0,45	2,35	0,6	0,3	0,3	0,3	0,8
15,2	13,6	8,2	3,7	8,0	1,2	24,3
1,7	4,6	2,3	1,4	3,9	1,1	1,6
7,2	6,2	12,2	24,2	18,6	24,0	18,0
1,20	3,0	1,4	1,1	0,4	1,1	—
12,1	12,8	20,6	9,1	4,0	13,0	9,5
—	—	7,6	14,3	18,6	9,5	16,2
19,3	22,1	26,2	18,3	16,6	21,4	0,7
—	—	—	—	—	—	—
1,2	1,7	0,34 [3])	0,49 [3])	1,18 [3])	0,32 [3])	0,94
25,8	9,1	—	—	—	—	—

Jod; Malaguti, Durocher und Sarzeaud fanden in *F. serratus* und *F. ceramoïdes* Silber, etwa $^1/_{100000}$, in den Pflanzen.

Die Asche der Seetange wird an den Küsten der Normandie so wie in Schottland und Irland in grosser Menge durch Einäschern der an der Luft getrockneten Pflanzen in Gruben erhalten, in gleicher Weise wie die natürliche Soda; in Frankreich nennt man diese Asche, eine graue zusammengesinterte Masse bildend, Varec, und in Schottland Kelp. Die Asche ist sehr veränderlich in der Zusammensetzung, wohl nach Art und Alter der Pflanzen, nach Standort u. s. w. Sie enthält unlösliche Salze (hauptsächlich Kohlensäure und etwas Phosphorsäure mit Kalk, Magnesia, Eisenoxyd) und in Wasser lösliche Salze (Chlornatrium und schwefelsaures Natron mit Chlorkalium und schwefelsaurem Kali, zuweilen Natroncarbonat und geringe Mengen von Brom- und Jodmetallen). Das Verhältniss zwischen den unlöslichen und löslichen Salzen wechselte bei Versuchen von Malaguti, Durocher und Sarzeaud bei verschiedenen Fucus-Arten von 25 : 75 bis 65 : 35.

Anderson[1]) hat eine Reihe von Fucus-Arten untersucht, er fand die oben angegebene Menge Asche, und darin nach Abzug von Sand und Kohle, die in der nebenstehenden Tabelle unter 1 bis 5 angeführten Resultate.

Marsson fand in 100 Thln. Asche von *Fucus vesiculosus*: 0,68 Brom und 0,03 Jod.

Golfier-Besseyre[2]) hat 34 Sorten von französischem Varec untersucht aus den Departements Pas-de-Calais, Seine-Inférieure, Manche, Finistère, Vendée und Var.

100 rohe Varec enthielt von 20 bis zu 76 lösliche Salze, und also von 80 bis zu 24 unlösliche Theile, letztere Kalk, Sand u. dergl. enthaltend; die löslichen Salze enthalten von 44 bis 10 Proc., ein Mal sogar nur 2 Proc. schwefelsaures Kali; der Gehalt an Chlorkalium betrug zwischen 35,6 und 0,36 Proc., bei Chlornatrium von nahe 70 bis 9 Proc., das schwefelsaure Natron fehlte häufig, zuweilen fand sich über 20 und selbst bis zu 35 Proc.; unterschwefligsaures Natron wurde meistens

[1]) Litteratur s. S. 737 unter [2]). — [2]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXIII, p. 14. — [3]) Jodnatrium.

nicht gefunden, zuweilen aber von 10 bis 20 Proc.; kohlensaures Natron fand sich nur einige Male in Mengen von 12 bis 16,7 Proc., meistens nur 1 oder 2 Proc., öfterer fehlte es ganz. Das Verhältniss zwischen Natron und Kali (als Chlormetall berechnet) in den Aschen wechselte zwischen 73,7 : 26,3 bis 44,2 : 55,8. Nur bei einer sehr kochsalzreichen Asche war das Verhältniss 87,4 : 12,6. Jodkalium war in einigen Fällen nicht nachzuweisen, oder nur in Spuren vorhanden; seine Menge wechselte sonst zwischen 0,022 und 0,008 Proc.

Wir geben nachstehend die Analyse vier verschiedener Varecsorten:

	D'Andresselles.	Granville.	Noirmoutiers.	Ile Glénans.
Chlornatrium	47,7	50,7	42,0	29,0
Chlorkalium	4,1	5,5	10,5	20,0
Schwefelsaures Natron	18,2	—	—	30,9
Schwefelsaures Kali	29,9	41,5	23,5	18,6
Kohlensaures Natron	—	2,4	9,5	1,9
Unterschwefligsaures Natron	—	—	14,9	—
Jodkalium	Spur	—	—	0,016

Brown[1]) untersuchte käuflichen Kelp von den Orkney-Inseln, er fand in 100 Thln. 6,8 Wasser, 63,4 lösliche und 29,7 unlösliche Bestandtheile:

Unlösliche Verbindungen.		Lösliche Verbindungen.	
Kohlensaurer Kalk	2,6	Schwefelsaures Kali	4,5
Phosphorsaurer Kalk	10,5	Schwefelsaures Natron	3,6
Calciumoxysulfuret	1,1	Schwefelsaurer Kalk	0,3
Kieselsaurer Kalk	3,8	Schwefelsaure Magnesia	0,9
Kohlensaure Magnesia	6,5	Schwefelsaures Natron	0,8
Sand	1,6	Unterschwefligsaures Natron	0,2
Thonerde	0,1	Schwefelnatrium	1,6
Kohlenstoff	0,92	Phosphorsaures Natron	0,5
Wasserstoff	0,14	Kohlensaures Natron	5,3
Stickstoff	1,15	Chlorkalium	26,5
Sauerstoff	0,66	Chlornatrium	19,3
		Chlorcalcium	0,2
		Jodmagnesium	0,3
		Brommagnesium	Spur

Nach Payen werden in Frankreich jährlich über 3 Millionen Kilogramm Varecasche verarbeitet, und wird daraus gewonnen etwa:

300000	Kilogrm.	schwefelsaures Kali
340000	»	Chlorkalium
450000	»	Chlornatrium
3450	»	Jod
250	»	Brom
2000000	»	Auslaugerückstände.

Die Kelpasche wird in Schottland besonders zur Gewinnung von Jod benutzt; als Nebenproduct wird schwefelsaures Kali gewonnen, welches in den Alaunfabriken, häufiger in den Blutlaugensalzfabriken (wo man es ähnlich wie Glaubersalz in der Sodafabrikation mit Kohle und Kalkstein glüht) und zu anderen technischen Zwecken verwendet.

[1]) Edinb. Phil. Journ. T. LIII, p. 250; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXVIII, S. 232.

Gädechens[1]) erhielt von *F. digitatus* 20,4 Proc., von *F. nodosus* 16,2, von *F. serratus* 15,6 und von *F. vesiculosus* 13,3 Proc. Asche; Witting[2]) von *F. saccharinus* 10 Proc. Asche; die Analysen sind in oben stehender Tabelle S. 739 Nr. 6 bis 10 angeführt.

Bobierre[3]) giebt an, dass bei Kérouan, Departement Finisterre, eine Ablagerung von Seetang mit Sandschichten bedeckt, sich in eine feste, blätterige, schön schwarze Masse verwandelt habe, die 83,3 organische Substanz und 16,7 Salze enthält; 100 Thle. dieser Masse sollen 18 Proc. Stickstoff (?)[4]) enthalten; bei der trockenen Destillation wurden im wässerigen Destillat nach Sättigen mit Schwefelsäure 4 Thle. schwefelsaures Ammoniak erhalten. Diese Masse wird als Dünger und auch als Brennmaterial gebraucht. *Fe.*

Seewasser s. Meerwasser. (Bd. V, S. 145 und Wasser.)

Sehnen[5]). Die histologische Grundlage der Sehnen bildet das nicht contractile Bindegewebe, welches man, nach Henle, auch farbloses oder tendinöses Gewebe nennen kann. Die Sehnen bestehen aus parallelen Bündeln, welche in grösseren oder kleineren Massen dicht zusammenliegen und von einander durch dünnere Lagen von schlafferem Bindegewebe geschieden werden. Zwischen den Primitivbündeln kommen die Kernfasern häufig unentwickelt in Form einzelner verlängerter Kerne, selten als Spiralfäden vor. Ihres dichten Baues wegen sind die Sehnen von grosser Festigkeit, auch faulen sie ziemlich schwer. Sie besitzen eine nur geringe Elasticität, die aber doch an dünnen Sehnen durch die wellenförmigen Biegungen der Fasern und das dadurch entstehende fein gebänderte Ansehen merklich wird. Nach Virchow bilden die geformten, durch hohle Ausläufer unter einander anastomosirenden Zellen des Bindegewebes ein grosses zusammenhängendes Höhlen- oder Röhrensystem mit einer eigenthümlichen Flüssigkeit; eine Theorie, welche von v. Wittich experimentell bestätigt wurde. Derselbe liess in Sehnen Indigchromogen durch Capillarität aufsteigen, und fand dann an den hernach getrockneten und durch verdünnte Essigsäure aufgequollenen Präparaten in den mit dem Längsdurchmesser der Sehnen parallel laufenden Bindegewebszellen überall feinkörnige blaue Niederschläge, die ein zierliches Netz darstellten.

Die chemischen Beziehungen der Sehnen sind folgende: In kochendes Wasser gebracht schrumpfen sie anfänglich etwas ein, bald aber quellen sie gallertartig auf, und lösen sich bei fortgesetztem Kochen auf, die Lösung enthält Leim, und zwar Glutin. Ob die streifige Grundsubstanz des Bindegewebes der Wirbellosen echtes Glutin liefert, ist übrigens noch nicht ausgemacht. Ein von Schlossberger angestellter Versuch mit Krebssehnen gab ein negatives Resultat. — Durch Quecksilberchlorid, Alaun, basisch-schwefelsaures Eisenoxyd und Gerbsäure wird das Bindegewebe contrahirt, und verliert seine Fäulnissfähigkeit. In concentrirter Essigsäure quellen die Sehnen auf und

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXVIII, S. 132. — [2]) Ebendaselbst Bd. LXXIII, S. 132. — [3]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXX, p. 376.

[4]) Bobierre giebt den Stickstoffgehalt von gewöhnlichem Dünger zu 16 Proc., von Torf zu 5 bis 6 Proc. an; alle diese Angaben erscheinen sehr hoch.

[5]) Literatur: Virchow, Würzburg. Verhandl. Bd. II, S. 316. — v. Wittich, Virchow's Archiv, Bd. IX, S. 187. — Schlossberger's vergl. Thierchem. S. 117. — Scherer, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XL, S. 46.

werden durchsichtig, allein es findet keine Auflösung statt; denn wäscht man das Präparat mit Wasser aus oder neutralisirt die Säure mit Ammoniak, so treten die Fasern in ihrer früheren Form wieder hervor. Da durch Essigsäure die meisten anderen dem Bindegewebe eingemengten Gewebstheile nicht in gleicher Weise angegriffen werden, so treten diese nach Anwendung von Essigsäure um so deutlicher hervor, was für die mikroskopische Untersuchung derartiger Gewebe ein sehr wichtiger Umstand ist. — Durch Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien soll das Bindegewebe noch viel leichter in Leim verwandelt werden, wie durch Kochen mit Wasser.

Scherer hat gereinigte Kalbsfusssehnen der Elementaranalyse unterworfen. Er fand Kohlenstoff 49,8 bis 50,7, Wasserstoff 7,14 bis 7,18, Stickstoff 18,3 bis 18,5, Sauerstoff 23,5 bis 24,8, sonach Zahlen, welche mit denen des Leims selbst nahe übereinstimmen. Es bedarf übrigens wohl kaum der Erwähnung, dass bei der Schwierigkeit ein Gewebe wie das Sehnengewebe im chemischen Sinne rein zu erhalten, die von Scherer erhaltenen Zahlen nur einen beschränkten Werth besitzen. *G.-B.*

Seide[1]). Man versteht darunter bekanntlich das eigenthümliche Gespinnst, womit die Larven von *Phalaena Bombyx mori*, des Seidenwurms, sich vor ihrer Verpuppung umspinnen. Sie besitzen einen eigenen drüsigen Apparat, das Sericterium, der zur Aussonderung einer zähen Flüssigkeit, des Seidensafts, bestimmt ist. Bei seinem Hervortreten durch zwei feine Oeffnungen in der Nähe der Unterlippe wird er zu einem feinen Faden angezogen und erstarrt an der Luft alsbald, so den Seidenfaden bildend.

Der Seidensaft wurde von H. Ludwig einer genaueren chemischen Untersuchung unterworfen. Er fand Folgendes: Die frischen aus dem Körper der eben im Einspinnen begriffenen Raupe genommenen Seidenschläuche sind von der Dicke der Taubenfedern, und mit bernstein- bis goldgelbem, durchsichtigem, dickem, zähem Safte gefüllt. Kaltes Wasser wird dadurch gelb gefärbt, kochendes löst alles bis auf wenige häutige Rückstände. Die Lösung reagirt neutral, schäumt beim Erhitzen, ohne aber dabei im mindesten zu coaguliren. Sie verbrennt beinahe ohne allen Aschenrückstand. Nach 36 Stunden erstarrt die wässerige Lösung des Seidensaftes zu einer zitternden Gallerte, welche in mehr Wasser sich selbst beim Sieden nicht mehr vollständig löst. Ein Tropfen der Lösung, noch heiss mittelst eines Glasstabes herausgenommen, erstarrt während des Herunterfallens zu einem Seidenfaden, an welchem der Rest des Tropfens hängen bleibt. Zusatz eines Tropfens verdünnter Säure zu frischer wässeriger Seidensaftlö-

[1]) Literatur: H. Ludwig, Arch. d. Pharm. [2.], Bd. LIV, S. 142 u. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVIII, S. 366.— Mulder Natuur en scheikundig Arch. 1835; Pogg. Annal. Bd. XXXVII, S. 594. — Berzelius, Lehrb. d. Chem. 4. Aufl. Bd. IX, S. 766. — Schlossberger's vergl. Thierchem. S. 260. — Waltenberger, Ber. d. Wien. Acad. Bd. XI, S. 451. — Robinet, Compt. rend. T. XVIII, p. 92. — Husson, Wiegm. Arch. 1839, Bd. II, S. 364; Bonnafous, Froriep's N. Not. 1840, Nr. 310. — Joly, Revue et mag. de Zoologie 1852, p. 378. — Maumené Compt. rend. T. XXX, p. 447 u. Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1850, S. 691. — Pohl, Ber. d. Wien. Akad. Bd. IX, S. 386; Pharm. Centralbl. 1853, S. 381. — Schlossberger, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVII, S. 21; Bd. CX, S. 244. — Städeler, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXI, S. 12. — Vogel jun.: Buchner's neues Repert. Bd. VIII. S. 1.

sung bewirkt Abscheidung eines flockigen Gerinnsels, welches sich in überschüssiger Säure in der Kälte nicht löst. Auf Zusatz von viel Säure bleibt die Flüssigkeit klar, erstarrt aber nach einigen Stunden zu einer Gallerte. Der Seidensaft färbt sich beim Kochen mit concentrirter Salzsäure schmutzig violett. Durch Ferrocyankalium, Sublimat, salpetersaures Silberoxyd wird er nicht gefällt. Gerbsäure bewirkt dagegen einen Niederschlag, ebenso essigsaures Bleioxyd und Kupfervitriol. Kaustisches Kali verändert die Lösung nicht. Vermischt man die alkalische Flüssigkeit mit etwas Kupferlösung, so bleibt etwas Kupferoxyd gelöst, und die Flüssigkeit nimmt eine violette Färbung an. Der mit Kali gekochte Seidensaft entwickelt auf Zusatz von Salzsäure keinen Schwefelwasserstoff.

Die umfassendste Untersuchung über die Seide selbst wurde von Mulder ausgeführt. Die rohe Seide, der Faden der Cocons, besteht, nach diesem Chemiker, aus sehr verschiedenen Materien, und zwar aus etwa 53 Proc. Seidenfaser oder Fibroin, 20 Proc. Seidenleim, 24 Proc. Albumin und 3 bis 4 Proc. Farbstoff, Wachs und Fett. Zur Scheidung dieser Stoffe behandelte Mulder die rohe Seide zuerst mit Aether und hierauf mit Alkohol, welche Lösungsmittel Fett und den Farbstoff auflösten. Das Ungelöste wurde mit kochender concentrirter Essigsäure behandelt, welche Albumin und Seidenleim aufnahm, während die Seidenfaser oder das Fibroin nun rein zurückblieb. Die saure Lösung wurde zur Trockene verdunstet und der Rückstand mit Wasser gekocht, welches den Leim löste und das Albumin ungelöst liess. Mit Ausnahme der Seidenfaser, des wesentlichen Bestandtheils der Seide, sind alle übrigen nur Bestandtheile der Flüssigkeit, worin die Seidenfaser aufgelöst war, bevor sie zur Faser erstarrte.

Die Seidenfaser, der Seidenfaserstoff oder Seidenfibrin sind, nach Mulder, identisch mit dem aus dem Badeschwamm und den Herbstfäden erhaltenen Fibroin (vergl. den Art. Fibroin und Schwämme, Schwammalgen). Der reine aus Seide oder Herbstfäden dargestellte Seidenfaserstoff hat, nach Vogel, die Formel $C_{48}H_{38}N_8O_{17}$, besitzt noch, die Gestalt dieser Fäden, ist weiss, glänzend, von geringer Dehnbarkeit schwerer als Wasser, darin auch beim Kochen unlöslich und nicht aufquellend. Alkohol, Aether und verdünnte Säuren sind ohne Wirkung darauf. In kochender Essigsäure ist der Seidenfaserstoff unlöslich, in concentrirter Salpetersäure löst er sich unter Zersetzung auf. Es wird dabei Oxalsäure, und unter Umständen Pikrinsäure (Liebig, Welter) gebildet, aber keine Xanthoproteïnsäure (Mulder). Nach Vogel bildet sich bei Einwirkung von Salpetersäure und nachheriger Behandlung mit Ammoniak ein Körper $C_{48}H_{38}N_6O_9$; die Producte sind aber verschieden nach der Länge der Einwirkung (Vogel). Concentrirte Schwefelsäure löst das Seidenfibroin bei gewöhnlicher Temperatur zu einer hellbraunen dicken Flüssigkeit. Wasser fällt die saure Lösung nicht, wohl aber Gerbsäure. Wird die schwefelsaure Lösung in Wasser gegossen, so sinkt sie wie eine Gallerte zu Boden, löst sich aber darin beim Umrühren. Kali giebt in der mit Wasser verdünnten Lösung einen weissen flockigen Niederschlag, der im überschüssigen Kali sich wieder löst. Concentrirte Salzsäure löst das Seidenfibroin schnell, beim Erwärmen unter dunkler Färbung. Auch in Phosphorsäure ist es in der Wärme löslich. Ammoniak ist ohne Einwirkung, ebenso schwache Kalilauge, von starker kochender Lauge wird es aufgelöst, aber beim Ver-

dünnen mit Wasser oder durch verdünnte Säuren wieder ausgefällt. Bei der Elementaranalyse des Fibroins aus Seide fand Mulder Kohlenstoff 49,1, Wasserstoff 6,5, Stickstoff 17,6, Sauerstoff 27,2.

Städeler stellte das Fibroin aus Rohseide durch Behandlung derselben mit 5procentiger kalter Natronlauge und verdünnter Salzsäure dar. Bei dem Kochen dieses Fibroins mit verdünnter Schwefelsäure erhielt Städeler 5 Proc. Tyrosin, und reichliche Mengen von Leucin.

Nach Schlossberger wären die Fäden des Spinnengewebes im Sericin mit dem Fibroin der Seide identisch.

Der Seidenleim wird am leichtesten erhalten, wenn man rohe Seide mit concentrirter Essigsäure auskocht und den nach der Verdunstung der Essigsäure bleibenden Rückstand mit kochendem Wasser behandelt, worauf die filtrirte Lösung zur Trockne verdunstet wird. Von dem gewöhnlichen Leim unterscheidet sich der Seidenleim vorzugsweise dadurch, dass er in kaltem Wasser auflöslich ist. Er stellt, nach Mulder, eine durchscheinende, gelbliche, geruch- und geschmacklose Masse dar, die sich in Wasser leicht zu einer Lösung auflöst, die beim Concentriren gallertig und schleimig wird. Sie ist sehr fäulnissfähig. Concentrirte Schwefelsäure löst den Seidenleim in der Kälte ohne Färbung auf, verdünnte soll ihn in Zucker verwandeln (wohl in Glycocoll?), Salpetersäure erzeugt daraus Oxalsäure. Seine essigsaure Lösung giebt mit Ferrocyankalium einen grünen in mehr Wasser löslichen Niederschlag, seine wässerige Lösung wird durch Alkohol, Gerbsäure, Bleiessig, salpetersaures Quecksilberoxydul, Zinnchlorid, Chlor und Brom gefällt. Nach älteren Versuchen wird der damals Seidengummi genannte Stoff durch Alkalien nicht verändert, durch Chlor wird seine Lösung weiss gefällt, der Niederschlag wird an der Luft roth und ist in Alkohol löslich. Die wässerige Lösung fault wie Leim, soll aber nach diesen älteren Angaben durch Gallustinctur nicht gefällt werden (wenig wahrscheinlich). Der Seidenleim bildet die äussere Hülle der Rohseide, und wird beim sogenannten Degummiren der Techniker durch mehrtägiges Kochen mit Wasser entfernt. Die Elementarzusammensetzung des Seidenleims ist von der des gewöhnlichen Leims nicht verschieden. Mulder fand ihn nämlich bestehend aus Kohlenstoff 49,49, Wasserstoff 6,36, Stickstoff 19,19, Sauerstoff 20,96.

Das Albumin der Seide ist, nach Mulder, von gewöhnlichem coagulirten Albumin nicht verschieden, Städeler dagegen vermuthet, dass der von Mulder als Eiweiss bezeichnete Körper Schleimstoff sei, und diesem die Seide ihre Elasticität und Zähigkeit verdanke. Ebenso bietet das Fett keine hervorragenden Besonderheiten dar. Der Farbstoff ist in concentrirter Lösung schön roth, er wird aus dem Alkoholauszug erhalten, worin er nach dem Absetzen des Wachses aufgelöst bleibt. Man verdunstet die alkoholische Lösung zur Trockne, und behandelt den Rückstand mit einer mässig starken Auflösung von kaustischem Kali, wobei der Farbstoff ungelöst bleibt. Er ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen. Durch Chlor und schweflige Säure wird er nahezu entfärbt. Dagegen soll, nach Roard der gelbe Farbstoff der Rohseide von Kali, Ammoniak und Seifenwasser aufgelöst werden.

Wenn man Seide mit starkem Kali längere Zeit kocht, so bilden sich, nach Waltenberger, Leucin und Tyrosin. Aus welchem Be-

standtheile der Seide diese Substanzen entstehen, wäre erst zu ermitteln.

Die von gesunden, mit den Blättern des weissen Maulbeerbaums genährten Seidenraupen erhaltenen Cocons haben die Grösse und die Gestalt eines Taubeneies, sie sind bald gelb, bald weiss. Ausserhalb sind sie mit einer rauhen Faser, der Floretseide, bedeckt, unter welcher die wahre Seide liegt. Unter dieser folgt wieder eine gröbere Faser und endlich ein zäher elastischer Balg, in welchem die Larve des künftigen Schmetterlings enthalten ist. Sobald die Cocons gebildet sind, werden die Larven darin entweder durch Behandeln mit siedendem Wasser, oder durch die Einwirkung bis auf 75^{0} bis 80^{0} C. erwärmter Luft getödtet. Nach Robinet wäre der Seidensaft der gewöhnlichen Seidenraupe ursprünglich farblos, indem bei den gelben Cocons der Farbstoff erst im Canal des Sericteriums hinzutrete. Dagegen erzeugen die Raupen von *Saturnia cynthia*, nach Husson, wenn sie weiss sind, rothe Seide, wenn sie dagegen grün sind, weisse Cocons. Nach Bonnafous liesse sich die Farbe der Cocons durch die Fütterung verändern; so sollen Krapp und Indigo rothe und blaue Cocons erzeugen lassen. Nach Joly dagegen ist die Färbung der Cocons keine physiologische, sondern eine rein mechanische Erscheinung, und erfolgt durch die Reibung der mit den Partikelchen des Farbstoffs beladenen Raupen gegen die Seiten des Gespinnstes.

Um Seide und andere thierische Webstoffe von Baumwolle und Leinen zu unterscheiden, benutzt Maumené das Verhalten des Zinnchlorids gegen Kohlehydrate. Bei der Behandlung der Gewebe oder Gespinnste mit Zinnchlorid bei 130^{0} bis 150^{0} C. werden nämlich leinene oder baumwollene Fasern schwarz, während wollene und seidene sich nicht verändern. Diese Probe ist natürlich nur für hellfarbige oder weisse Gewebe anwendbar. Pohl dagegen empfiehlt zu demselben Zwecke das zu untersuchende Fabrikat einige Minuten in eine etwas verdünnte Pikrinsäurelösuug einzutauchen und dann sorgfältig auszuwaschen. Die thierischen Fasern nehmen nach dieser Behandlung eine echte gelbe Farbe an, während die vegetabilischen weiss bleiben. Das sicherste Unterscheidungsmittel der Seide von Pflanzenzellstoff ist Kalilauge, oder, nach Schlossberger, eine concentrirte Lösung von Nickeloxydul-Ammoniak. Werden Seidenfäden mit ein paar Tropfen dieser Lösung unter dem Mikroskop zusammengebracht, so nimmt man alsbald eigenthümliche wurmförmige Bewegungen an denselben wahr, gleichzeitig quellen sie ansehnlich auf und werden gelb. Bald darauf erfolgt Blässerwerden der Contouren, endlich vollständige Lösung. Die Seide wird bei der Behandlung mit Nickeloxydul-Ammoniak zuerst braungelb, von der Farbe des Eisenoxydhydrats, sie wird schlüpfrig, gallertartig, und zuletzt erhält man eine homogene Lösung von braungelber Farbe. Werden die Seidenfäden im ersten Stadium der Einwirkung mit Wasser ausgesüsst, so hört jede weitere Veränderung auf. Auflösungen von Alkalisalzen fällen die Seidelösung nicht, ebensowenig Zucker- oder Gummilösung. Salmiaklösung verwandelt das Braungelb der Lösung wieder in Blauviolett. Durch Säuren wird die Lösung in Flocken gefällt. Cellulose wird selbst bei mehrtägigem Verweilen von der Nickeloxydul-Ammoniaklösung durchaus nicht verändert. Auch basisch-schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak löst die Seide, aber mit blauer Farbe auf, die Lösung wird nicht durch Salze,

Zucker und Pflanzenschleim gefällt, oder doch nur sehr unvollständig, wodurch sich Seide von Cellulose ebenfalls wesentlich unterscheidet. Die Kupferseidelösung wird durch Säuren ebenfalls nur unvollständig gefällt. *G.-B.*

Seidelbastbitter }
Seidelbastharz } s. Daphnin.

Seidenfaser, Seidenfaserstoff, Seidenfibrin, Seidenfibroin s. unter Seide S. 743.

Seidenleim s. unter Seide S. 744.

Seidensäure [1]). Diese Säure wollte Chaussier in der Seide nachgewiesen haben, und nannte sie *Acide bombique.* Nach den späteren Versuchen von Mulder ist sie wahrscheinlich nichts weiter, als eine flüchtige Fettsäure. Mulder destillirte 100 Grm. Rohseide mit 50 Grm. Schwefelsäure und 5 Liter Wasser, bis $^2/_3$ übergegangen waren. Das Destillat war sauer und besass einen scharfen Geruch. Es wurde mit Barythydrat gesättigt und verdunstet, wobei wenig Barytsalz zurückblieb, welches mit Schwefelsäure dieselbe Säure concentrirter lieferte. Mit Alkalien und alkalischen Erden bildet sie lösliche Salze, durch welche die Salze von Eisen, Kupfer Quecksilber und Silber nicht (?) getrübt werden sollen. *G.-B.*

Seidenwurm [2]). Die Familie der Spinner (*Bombycida*) umfasst eine grosse Anzahl von Nachtschmetterlingen; die Seidenraupe, *Bombyx mori*, ist die einzige Art, die in Europa cultivirt wird. Nach Péligot liefern die Seidenraupen im reifen Zustande etwa 8 bis 10 Proc. ihres Gewichtes an Seidensaft, und 5 bis 6 Proc. Seide; weit mehr sollen jedoch die Tussaraupen liefern, indem deren Cocons das Zehnfache von der Seide der gewöhnlichen Seidenraupe geben.

Die leeren Eier der Seidenraupe bestehen der Hauptmasse nach aus organischer Substanz, denn nach den Versuchen von Hinterberger enthalten 100 Gewichtstheile davon 98,77 organische Substanz und 1,23 Asche. Beim Verbrennen der leeren Eier verbreitet sich ein Geruch nach verbrannten Federn, und beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure geben sie Tyrosin und wahrscheinlich auch Leucin. 26800 Eier wiegen, nach Hinterberger's Versuchen, ein Wiener Loth = 17,5 Gramm; 100 so eben aus den Eiern gekrochene Raupen wogen 0,0568 Grm. Aus einer Reihe von genauen Beobachtungen desselben Chemikers ergiebt sich ferner, dass die Raupen bis zum Einspinnen immer an Gewicht zunehmen, und zwar um das 8000fache. Während der Häutung ist die Gewichtszunahme verschwindend klein, am bedeutendsten aber nach der dritten und vierten

[1]) Literatur: Chaussier, Nouv. Mém. de l'acad. de Dijon Sec. Sem. 1783, T. 70. — Crell, Annal. 1788, Bd. II, S. 516. — Berzelius, Lehrb. d. Chem. 4. Aufl., Bd. IX, S. 772.

[2]) Literatur: Hinterberger, Ber. d. Wiener Akad. Bd. XI, S. 450. — Pharm. Centralbl. 1853, S. 876. — Péligot, Compt. rend. T. XXXIII, p. 490; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIV, S. 377. — Derselbe, Compt. rend. T. XXXIV, p. 278; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LV, S. 441. — Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LVIII, p. 83. — Schlossberger's vergl. Thierchem., S. 260.

Häutung. So wie die Raupen beginnen sich einzuspinnen, ändert sich das Verhältniss; sie geben dann einige feste Excremente und eine gelbliche Flüssigkeit von sich, werden dadurch, jede Raupe um etwa 0,4 Grm., leichter, und nehmen nun bis der Cocon fertig ist, und auch später bis zum Auskriechen des Schmetterlings fortwährend an Gewicht ab. Auch die Cocons werden bis zur Zeit, wo der Schmetterling auskriecht, ungefähr um die Hälfte leichter.

Nach Péligot sind die Excremente der Seidenraupe, wenn sie bereits die ersten Fäden gesponnen haben, grün oder weiss und reich an Harnsäure, etwas später sondern sie eine farblose alkalische Flüssigkeit ab, die nicht, wie man bis dahin glaubte, ammoniakalisch ist, sondern 1,5 Proc. kohlensaures Kali enthält (Lassaigne, Péligot).

Nach Lassaigne enthält die Haut der Seidenwürmer Chitin, welches bei Behandlung mit Kalilauge zurückbleibt; nach Péligot enthält sie neben einer Proteïnsubstanz Cellulose.

Die Spinnflüssigkeit wird von den Spinnern nur selten (z. B. den Phryganeen) während der ganzen Larvenperiode nach aussen abgeschieden, und dient in diesem Falle zum Auskleiden von Erdhöhlen, zum Aufbau von Gehäusen mit Hülfe von fremden Körpern u. s. w. Gewöhnlich wird nur zur Zeit vor der Puppenperiode gesponnen, und man trifft dann auch die Spinndrüsen besonders entwickelt.

Für die entsprechenden Mengen verzehrter Maulbeerbaumblätter, damit aufgezogener Seidenraupen, unverzehrt zurückgelassener Blätter und der Entleerungen der Würmer fand Péligot folgende Zahlen:

	1849	1850	1851	
Blätter (getrocknet)	292	271	266	Grm.
Seidenwürmer (desgl.)	26	23	21	„
Zurückgelassene Blätter (trockene)	134	134	124	„
Entleerungen (desgl.)	119	98	103	„

Die Seidenraupen enthalten, nach Péligot, durchschnittlich 14 Proc. getrocknete Substanz, die frischen Blätter 17 bis 32 Proc.

Im weiteren Verlaufe seiner Untersuchungen hat Péligot die anorganischen Stoffe in Betracht gezogen, die bei der Entwickelung dieser Thiere in Wechselwirkung treten. Bei einem Versuche Seidenraupen aufzuziehen, verfütterte er 1052,2 Grm. Maulbeerblätter, entsprechend 265 Grm. trockener Substanz mit 30,7 Grm. Asche. Bei Beendigung des Versuchs waren vorhanden: 136 Grm. Blätterrückstände mit 15,7 Grm. Asche, 98 Grm. Entleerungen der Würmer mit 13,5 Grm. Asche, 143,62 Grm. Würmer (entsprechend 20,6 Grm. trockener Substanz) mit 1,9 Grm. Asche. Die Zusammensetzung der Asche in 100 Thln. war folgende:

	Blätter und Rückstände	Entleerungen	Würmer
Kieselerde	17,6	20,0	3,9
Kohlensäure	18,6	18,0	10,5
Phosphorsäure	10,3	7,6	29,0
Schwefelsäure	1,6	Spur	1,9
Chlor	0,8	1,2	1,1
Eisenoxyd	0,6	0,7	Spur
Kalk	26,2	29,5	8,3
Magnesia	5,8	6,0	9,3
Kali	18,5	17,0	36,0

Die jungen Blätter des Maulbeerbaums lassen getrocknet 12,5, die ganz entwickelten 10,8 Proc. kohlenfreie Asche. Der Aschengehalt in den Entleerungen der Würmer (13,2 bis 15,1 Proc. der trockenen Substanz und selbst noch mehr) ist um so grösser, je älter diese letzteren sind. Die Asche der Larven nach der Häutung oder dem Fasten derselben beträgt 9 bis 11 Proc. der trockenen Substanz, und um so weniger, je mehr sich die Würmer ihrer Reife genähert haben. Die Würmer, welche zu spinnen angefangen haben, hinterlassen nur 4 Proc. Asche, die reich an phosphorsaurer Magnesia ist, aber weniger Kali enthält, als die Asche der noch nicht reifen Würmer. Die getrockneten Puppen hinterlassen 7 bis 8 Proc. Asche; die Schmetterlinge, welche bei dem Verlassen der Cocons salzhaltige Flüssigkeiten entleeren, enthalten weniger, die männlichen 3,3, die weiblichen 4,3 Proc. Asche. Die getrocknete Seide dagegen giebt nur 1,2 Proc. Asche. Die Eier der Seidenwürmer geben, nach Péligot, 35,6 Proc. getrocknete Substanz, und diese giebt 3,6 Proc. Asche. In dieser Asche fand Péligot 53,8 Proc. Phosphorsäure, 29,5 Proc. Kali, 10,3 Proc. Magnesia und 6,4 Proc. Kalk. Péligot glaubt, dass die Blätter des Maulbeerbaums wegen des ungemein grossen Gehalts an Phosphorsäure und Kali von den Seidenwürmern als einzige Nahrung gewählt werden.

G.-B.

Seidlitzer-Salz, syn. für schwefelsaure Magnesia.

Seidlitz-Pulver, *Seidlitz-Powder*, ein seit längerer Zeit schon in England und in Nord-Amerika gebräuchliches Brausepulver, welches neben Natronbicarbonat zuweilen schwefelsaures Natron oder schwefelsaure Magnesia, meistens Seignettesalz enthält; es ist zweckmässig, die Weinsäure, wie es auch bei gewöhnlichem Brausepulver gebräuchlich ist, nicht gleich dem Carbonat zuzumengen, sondern abgesondert zu dispensiren, um das Salzgemenge und die Säure jedes für sich zu lösen, und dann erst zu mengen. Als Beispiel der Zusammensetzung mag folgende Vorschrift dienen:

Seignettesalz 3 Drachmen,
Doppelt-kohlensaures Natron 2 Scrupel,
Weinsteinsäure 35 Gran.

Fe.

Seidschützer Bitterwasser s. Bitterwasser.

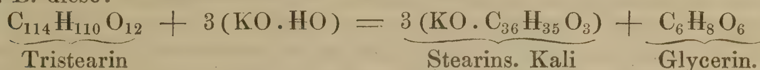
Seidschützer Salz s. schwefelsaure Magnesia.

Seife, *Savon*, *Soap*. Im gewöhnlichen Leben versteht man unter Seife die Verbindung von Kali oder Natron mit fetten Säuren; der wissenschaftliche Sprachgebrauch aber bezeichnet damit die Verbindungen aller basischen Oxyde mit den fetten Säuren. Nur die Alkalisalze derselben lösen sich in Wasser und Alkohol, alle übrigen Salze dieser Säuren sind in Wasser, und meistens auch in Alkohol unlöslich; einige sind in Terpentinöl und in fetten Oelen löslich. Viele sind schmelzbar.

Unsere gewöhnlichen Seifen enthalten fette Säuren gebunden an Kali oder Natron. Schon in dem alten Testamente wird die Seife von Jesaias erwähnt; Plinius lehrt, dass die beste Seife aus Ziegentalg und Holz-

asche bereitet werde, und dass bei den Deutschen eine weiche und eine feste Seife im Gebrauch sei; Galen spricht von der Seife der Gallier.

In früherer Zeit glaubte man, dass die fetten Körper, ohne Veränderung zu erleiden, sich mit den Alkalien verbänden und dadurch die Eigenschaft, im Wasser sich zu lösen, erlangten. Man hatte zwar beobachtet, dass das Fett, welches man aus einer Seife durch Säuren ausgeschieden hatte, sich leichter in Alkohol löste, als dasselbe Fett, bevor es der Verseifung unterworfen worden war; auch hatte Scheele bereits bei der Bereitung von Bleipflaster die Abscheidung von Oelsüss, Glycerin, nachgewiesen; aber erst Chevreul[1]) verdankt man die genaue Erkenntniss des Vorganges, den man als Seifenbildung zu bezeichnen pflegt. Er erkannte, dass bei der Einwirkung von kaustischem fixen Alkali oder Bleioxyd auf die neutralen Fette, diese sich in fette Säuren und Glycerin zerlegen, von denen die ersteren sich mit dem basischen Oxyd verbinden, aus welcher Verbindung stärkere Säuren sie wieder abscheiden; das Gewicht der aus der Seife abgeschiedenen freien fetten Säuren nebst dem des gewonnenen Glycerins fand er grösser als das Gewicht der ursprünglich angewandten Menge neutralen Fettes, und wies nach, dass dies daher rühre, dass sowohl das Glycerin wie die fetten Säuren sich bei ihrer Trennung mit den Elementen des Wassers vereinigen. Die Zersetzung bei reinem Stearin ist z. B. diese:



$$\underbrace{C_{114}H_{110}O_{12}}_{\text{Tristearin}} + 3(KO.HO) = \underbrace{3(KO.C_{36}H_{35}O_3)}_{\text{Stearins. Kali}} + \underbrace{C_6H_8O_6}_{\text{Glycerin.}}$$

Diese Untersuchung der fetten Körper und ihrer Zersetzungsproducte, die zu den schönsten Leistungen in chemischen Untersuchungen gezählt werden müssen, und die noch heute fast in jeder Hinsicht vollkommen richtig dastehen, obwohl dieselben durch manche Untersuchung anderer Chemiker erweitert und vervollständigt worden sind, haben die rationelle Betreibung dieses Gewerbes bedingt. Man ist nicht mehr auf die Anwendung der immer seltener werdenden Potasche, der unreinen Soda aus Seepflanzen angewiesen, die Stelle des Talges ist von billigen in enormen Massen aus südlichen Gegenden zu uns gelangenden festen Pflanzenfetten, dem Palmöl, Cocosnussöl und ähnlichen zum grossen Theile ausgefüllt worden, die Hülfsmittel der grossen Fabriken machen den kleinen Betrieb fast unmöglich, und das Seifekochen der Hausfrauen in seiner Unvollkommenheit kann nur als der Rest einer alten Liebhaberei betrachtet werden.

Seifenbildungsprocess nennt man nun diese Zerlegung der neutralen Fette in Glycerin und fette Säuren. Diese Zerlegung findet statt bei Gegenwart von Wasser durch Einwirkung basischer Oxyde, wobei die letzteren sich mit den Fettsäuren zu Seifen verbinden. Die neutralen Fette betrachtet man als bestehend aus verschiedenen zum Theil bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen zum Theil festen fetten Säuren und aus Glyceryloxyd oder Lipyloxyd. Durch die Einwirkung starker Basen, welche sich mit den Säuren verbinden, wird das Glyceryloxyd abgeschieden und vereinigt sich in diesem Momente mit Wasser zu Glyceryloxydhydrat, als Glycerin bezeichnet. Diese Zerlegung der neutralen Fette findet sofort statt, wenn eine Lösung von kaustischem Alkali

[1]) Recherches chimiques sur les corps gras. Paris 1823.

in Alkohol mit dem Fette erwärmt, erst allmälig bei längerem Erhitzen wenn wässerige Lösung angewandt wird. Dünne Kalkmilch bewirkt die Seifenbildung, obwohl die entstehende Kalkseife unlöslich ist, ziemlich leicht, wie es scheint weil dieselbe sich besser mit dem flüssigen Fette mengt als die alkalischen Laugen. Baryt- und Strontianlösungen stehen den genannten Basen in ihrer Einwirkung auf die Fette nicht viel nach. Auch Bleioxyd bewirkt bei Gegenwart von Wasser ziemlich rasch die Zerlegung der neutralen Fette wenn die Temperatur über 200° C. gesteigert, allmälig auch wenn die Operation auf dem Wasserbade vorgenommen wird. Wismuth- und Zinkoxyd verhalten sich dem Bleioxyd ähnlich, jedoch bildet sich ihre Verbindung mit den fetten Säuren auf diesem Wege weit langsamer als die des Bleioxydes. Alle anderen Salze der fetten Säuren, diejenigen, welche Magnesia, Thonerde oder ein schweres Metalloxyd zur Basis haben, können nur dargestellt werden, indem man Lösungen von Alkalisalzen der fetten Säuren durch auflösliche Metalloxydsalze fällt. Einige organische Basen, wie z. B. das Teträthylammoniumoxydhydrat u. a. wirken wie Aetzkalilösung, was auffällig erscheint, da Ammoniak mit Oel oder Fett zwar emulsionartig sich mischt, aber keine eigentliche Seife bildet. Die kohlensauren Alkalien vermögen nicht aus neutralen Fetten das Glyceryloxyd abzuscheiden und sich mit den fetten Säuren zu vereinigen, aber mit freien fetten Säuren verbinden sie sich sehr leicht zu Seifen. Bei gleichzeitiger Gegenwart von ätzendem Alkali kann jedoch auch eine bestimmte Menge von kohlensaurem Alkali beim Verseifen günstig wirken, auch wenn nur neutrales Fett zur Verseifung benutzt wird; bei der Verseifung im Grossen wird sogar darauf gehalten, dass die Laugen nicht nur ätzendes, sondern auch kohlensaures Alkali enthalten (Näheres s. unten), weil dadurch gleich Anfangs eine bessere Mischung der wässerigen Flüssigkeit mit dem flüssigen Fett erreicht wird, indem die kohlensauren Alkalien emulsionartige Gemische bilden.

Berthelot hat gezeigt, dass Wasserdampf bei 220° C. die neutralen Fette, wenn auch nur sehr langsam, in Glycerin und fette Säuren zerlegt; der Process geht, wie Wilson[1]) bewiesen, bei 293° C. rasch und vollständig vor sich, so dass Price darauf ein technisch benutztes Verfahren zur Darstelluug von fetten Säuren und Glycerin gründen konnte.

Pelouze[2]) hat gefunden, dass eine solche Zerlegung durch Wasserdampf schon bei 160° bis 165° C. stattfindet, ausser wenn eine geringe Menge Kalkhydrat mitwirkt, dass sonach de Milly's Beobachtung und sein darauf begründetes im Grossen bewährtes Verfahren richtig ist, wonach schon etwa $^1/_3$ derjenigen Menge von Kalkhydrat zur Zerlegung einer Masse von neutralem Fett genügt, welche zur Sättigung der freiwerdenden Säuren erforderlich ist, wenn man das Fett mit dem Kalkhydrat in einem geschlossenen Kessel, während etwa drei Stunden einem Druck von 5 bis 6 Atmosphären, höchstens einer Temperatur von 165° C. aussetzt. J. Bouis[3]) hat nachgewiesen, dass bei dieser jetzt in vielen Fabriken eingeführten Methode der Verseifung mit nur $^1/_5$ oder $^1/_6$ der früher angewandten

---

[1]) Phil. Mag. 1855, S. 235; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1855, S. 527; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXXVI, S. 62 — [2]) Compt. rend. T. XLI, p. 973; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1855, S. 530; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXXVIII, S. 422. — [3]) Compt. rend. T. XLV, p. 35; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1857, S. 357.

Menge von Kalk stets das neutrale Fett nur in neutrales Kalksalz, freie fette Säure und Glycerin zerfalle, aber z. B. nicht Mono- oder Distearin entstehe. Bei der hierbei angewandten geringen Menge Kalk und der zum Abscheiden dieser Base nöthigen entsprechend geringen Menge Schwefelsäure, ist es wohl möglich, dass künftig viele Seife nicht mehr durch directe Behandlung der neutralen Fette mit kaustischen Alkalien, sondern der zuerst in der angegebenen Weise daraus gewonnenen fetten Säuren mit kohlensaurem Natron zu billigen Preisen erzeugt werden. Pelouze hat dann gezeigt, dass neutrales Fett, wenn es mit neutraler Kalkseife zu etwa gleichem Gewicht vermischt und der bezeichneten Temperatur ausgesetzt wird, ebenfalls vollständig in Glycerin und fette Säuren zerlegt wird. Es unterliegt keinem Zweifel, dass Kali- und Natronseife und die Hydrate der Alkalien selbst ebenso wirken, und versteht sich dann von selbst, wie die frei gewordenen fetten Säuren sich nur mit dem etwa vorhandenen kohlensauren Alkali zu verbinden vermögen.

Dass man nicht längst geschlossene Kessel und Dampfkochung bei der Seifenbereitung anwendet, liegt wohl eben nur in der Schwierigkeit, den Fortgang des Processes alsdann zu beobachten und durch allmäliges Zusetzen der Lauge, trotz der nicht vorher zu bestimmenden Menge, das richtige Verhältniss nicht zu überschreiten, dann das Aussalzen zu bewirken u. s. f. Atkinson [1]) versucht in offenen Kesseln durch viele eintretende Dampfstrahlen, und Cambell Morphit [2]) durch einen aus hohlen Röhren gebildeten Quirl, in welche Dampf geleitet wird, das Kochen auf freiem Feuer zu ersetzen, jedoch wohl ohne genügenden Erfolg bei reiner Talgseife. Mouveau [3]), ebenso Dunn, wendet einen geschlossenen Kessel an, der mit einem Rührapparat versehen und mit einem Mantel umgeben ist, in den man gespannten Dampf leitet, und in dem man eine Temperatur von 150 bis 160° C. erzeugen kann. Das Sicherheitsrohr des Kessels wird erst geschlossen, wenn die Luft durch den Dampf verdrängt ist, und die allmälig zuzusetzende Lauge wird durch eine Pumpe hineingedrückt. Tilghman [4]) giebt an, dass man mit kohlensauren Alkalien die Verseifung leicht bewirke, wenn man ein Gemisch von neutralem Fett und kohlensaurem Alkali, letzteres in so viel Wasser gelöst, als in der Seife verbleiben soll, mit Hülfe einer Pumpe durch ein langes gewundenes schmiedeeisernes Rohr von 1 Zoll äusserem und $^1/_2$ Zoll innerem Durchmesser treibt, welches auf mindestens 195° C., besser auf 300° C. erhitzt ist. Die fertige Seife kann sofort in die geeigneten Formen abgelassen werden, wenn die Materialen genügend rein waren, oder man löst die Seife in Wasser und salzt sie aus, um Glycerin und andere Unreinigkeiten zu entfernen.

Nach den Versuchen von Pelouze sollte man meinen, das Allervortheilhafteste würde sein, ein bestimmtes kleines Quantum fertiger Seife oder auch Natron- oder Kalihydrat, mit dem zu verseifenden Fette gemengt, in einem verschlossenen Kessel bei 165° C. oder bei 5 bis 6 Atmosphären Druck zu behandeln. Da hierbei alles neutrale Fett zersetzt wird, könnte man dann mit kohlensaurem Natron leicht die Fettsäuren sättigen, und die Seifenbildung vollenden, indem

---

[1]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CVIII, S. 179. — [2]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CXLVII, S. 176. — [3]) Wagner, Jahresber. d. chem. Techn. 1855, S. 80. — [4]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXXVIII, S. 123 u. ff.

man nur kurze Zeit und kaum zum Kochen erwärmte. Man könnte sehr geringhaltiges Sodasalz anwenden und bedürfte dann nur sehr wenig Kochsalz zum Aussalzen der ausserordentlich schnell, vollständig und ohne Ueberschuss von Alkali gesottenen Seife. Da nur die Zerlegung des Fettes unter hohem Druck stattfände, diese Operation selbst nur einige Stunden in Anspruch nimmt, alle übrigen Arbeiten aber in offenen sehr billigen Gefässen mit wenig Feuer ausgeführt werden könnten, so würde ein verhältnissmässig kleiner Zersetzungsapparat für eine grosse Fabrikation genügen können, da er sehr oft aufs Neue beschickt werden kann. Ein Dampfkessel für hohen Druck, vielleicht nach Art der Henschel'schen Kessel construirt, vermöchte mehrere Gefässe, in denen das Fett mit wenig kaustischem Alkali zerlegt wird, der Reihe nach den nöthigen Dampf von der erforderlichen Spannung mitzutheilen. Kaustische Soda kommt im festen Zustande als ein billiger Handelsartikel vor, und was man dafür mehr bezahlt als für das Aequivalent von kohlensaurem Natron, wird aufgewogen dadurch, dass man nur einen geringen Theil der gesammten Menge des Natrons welches zur Seifenbildung erforderlich ist als kaustisches, den Rest aber als niedriggrädiges Sodasalz verwendet, welches wegen seines starken Kochsalzgehaltes die Anwendung von viel weniger Kochsalz erforderlich macht, als sonst zum Aussalzen der Seife nöthig ist.

Zur Leichtigkeit der Verseifung vieler Fette trägt es überdies häufig wesentlich bei, dass viele für neutral gehaltene Fette bereits theilweise in freie Säuren und Glycerin zerfallen sind. Pelouze hat bei der Untersuchung von Palmöl gefunden, dass, wenn dasselbe alt geworden, oft $^4/_5$ der ganzen Masse aus freien fetten Säuren bestehen. Er hat ferner gezeigt[1]), dass die Pflanzensamen zwar im unverletzten Zustande auch nach der Aufbewahrung in der Regel nur neutrales Fett enthalten, dass, wenn man dieselben aber stösst, aus den stickstoffhaltigen Bestandtheilen derselben sich Fermente bilden, die das Zerfallen der neutralen Fette in Glycerin und freie fette Säuren veranlassen, gleichgültig ob die Luft ferner darauf wirken kann, oder ob sie durch Einschluss des gequetschten Samens in Glasgefässe abgehalten werde. Er bemerkt hierbei, dass das Vorhandensein von freien fetten Säuren die Löslichkeit der neutralen Fette in Alkohol sehr vermehre, und ferner, dass, wenn man die gequetschten Samen mit Wasser anrühre und in Fäulniss übergehen lasse, weniger freie Sänre aus dem neutralen Oel gebildet werde, weil, wie es scheine, die die Zersetzung einleitende stickstoffhaltige Substanz hierbei zerstört werde. Bernard[2]) hat aufmerksam gemacht, dass der pankreatische Saft dieselbe Wirkung auf die neutralen Fette hervorbringe, was Berthelot[3]) bestätigt mit dem Zusatz, dass Speichel wirkungslos sei.

Pelouze[4]) hat endlich gezeigt, dass zur Seifenbildung die Gegenwart von Wasser nicht unbedingt erforderlich sei, dass man bei Erhitzung von 10 bis 15 Proc. wasserfreiem Aetzkalk mit Talg bis zu 250° C. sehr schnell ein vollständiges Zerfallen des neutralen Fettes bewirkt.

---

[1]) Compt. rend. T. XL, p. 605; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLV, p. 319; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1855, S. 528; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXXVI, S. 62. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXV, p. 474; Jahresber v. Liebig u. Kopp 1849, S. 525. — [3]) Journ. de pharm. [3.] T. XXVII, p. 29; Jahresber. v. Liebig u. Kopp f. 1855, S. 733. — [4]) Compt. rend. T. XLII, p. 1081; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1856, S. 489; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXLI, S. 134.

Neben den fetten Säuren entsteht eine geringe Menge des Kalksalzes einer nicht näher untersuchten in Wasser löslichen Säure, dann Aceton, Geruch nach verbranntem Zucker und etwas unzersetztes Glycerin. Wasserfreier Baryt, Strontian und Bleioxyd, letzteres bei sehr allmäliger Steigerung der Temperatur, verhalten sich ebenso. Aber der Process verläuft weit leichter und rascher, wenn man auf 100 Theile Talg 10 bis 12 Theile zu Staub gelöschtes Kalkhydrat anwendet, wo dann nur bis zu 210° bis 225° C. erhitzt zu werden braucht. Es bildet sich eine amorphe halbdurchsichtige fast farblose Kalkseife mit Glycerin gemischt, das man mit Wasser leicht ausziehen kann. Bei Anwendung von 15 Proc. Kalkhydrat vollendet man bei 220°C. die Zerlegung in weniger als einer Stunde, bei 250° C. in einigen Minuten, und gewinnt eine weisse leicht pulverisirbare Kalkseife.

Bei Anwendung von weniger wasserfreiem Aetzkalk läuft man sehr Gefahr, wenn man die Temperatur des Gemisches bis zu 250°C. steigert, auch wenn man sofort das Feuer entfernt, eine sehr stürmische Wirkung eintreten zu sehen, wobei die Masse aufschwillt, dicke Dämpfe ausstösst, die Temperatur rasch sich von selbst erhöht und die Zersetzung den Charakter der gewöhnlichen Zerstörung durch Feuer annimmt. Es verbleibt dann nur eine schwarze verkohlte Masse.

Aehnlich, wie die neutralen Fette unter dem Einflusse der Alkalihydrate in fette Säuren, die sich mit dem Alkali verbinden und in Glycerin zerfallen, werden sie auch durch concentrirte Schwefelsäure zerlegt (s. Bd. III, S. 96). Die Schwefelsäure verbindet sich zuerst mit dem unzersetzten Stearin und Oleïn, welche das neutrale Fett bilden, durch Einfluss von kaltem Wasser scheidet sich Glycerinschwefelsäure ab (Bd. III, S. 637 u. S. 951 ff. und Bd. V, S. 124 u. S. 671) und Doppelsäuren der fetten Säuren mit Schwefelsäure werden gebildet, die jedoch wenig Bestand haben, mit der Zeit in der Kälte, sofort in der Wärme sich in freie Schwefelsäure und Fettsäuren zerlegen, welche zu den Bestandtheilen der entsprechenden fetten Säuren noch die Elemente des Wassers in ihre Constitution aufgenommen haben (s. Hydroleinsäure Bd. III, S. 951). Näheres über diese sogenannte saure Verseifung oder Saponification durch Säuren ist bei der Stearinsäurefabrikation nachzusehen.

Die Verbindungen des Kalis mit den fetten Säuren sind weich, und haben sämmtlich die Eigenschaft, Wasser mit grosser Begierde festzuhalten; trocknet man sie künstlich aus, so ziehen sie rasch Feuchtigkeit aus der Luft an und werden wieder weich und schmierig, die ölsauren Kalisalze mehr als die stearinsauren. Aber die Natronseifen trocknen an trockener Luft leicht, so dass sie gepulvert werden können, und ziehen an feuchter nur sehr wenig Wasser an.

100 Thle. trockenes ölsaures Kali ziehen aus der Luft 162 Thle. Wasser an
100 „ „ palmitintalgs. Kali „ „ „ „ 55 „ „ „
100 „ „ stearins. Natron nur „ „ „ „ 7 „ „ „

Man nennt daher der Consistenz nach die Kaliseifen Schmierseifen und verwendet dazu hauptsächlich Potasche, in neuerer Zeit der Wohlfeilheit halber mit einem Zusatz von etwas Soda[1]). Die gewöhnlichen festen Seifen sind „Natronseifen", sie sind in Wasser weit weniger löslich als die Kaliseifen. Stearinsaures Kali zergeht mit

[1]) Gentele, Dingl. polyt. Journ. Bd. CXVII, S. 369.

10 Thln. Wasser zu einem dicken Schleim, stearinsaures Natron quillt damit nur auf und löst sich erst beim Sieden in 20 Thln. Wasser. 1 Thl. ölsaures Kali löst sich in 4 Thln. Wasser und bildet schon mit 12 Thln. einen zähen Schleim; 1 Thl. ölsaures Natron löst sich erst in 10 Thln. Wasser. Je reicher ein Fett an schwerer schmelzbarer Säure, desto festere und schwerer lösliche Natronseife lässt sich damit herstellen; deshalb ist gute Talgseife auch von allen Seifen diejenige, welche am ökonomischsten zum Waschen benutzt wird.

Die Kaliseifen, mit Lösungen von Natronsalzen, z. B. Kochsalz- oder Glaubersalzlösung erwärmt, zersetzen sich mit denselben, geben Natronseifen und Chlorkalium oder schwefelsaures Kali. Lange Zeit ist dieser Weg der einzige zur Herstellung fester Seifen gewesen; man verseifte das Fett mit kaustischer Kalilauge und setzte dann Kochsalz zu, um die Basen auszutauschen. Noch heute wird viel und gute Seife auf diese Weise gesotten, die Seife behält, weil der Austausch nicht ganz vollständig zu sein pflegt, also etwas Kaliseife eingemengt bleibt, etwas Weiche und Löslichkeit, selbst nach starkem Austrocknen, und fühlt sich geschmeidig an.

Das Kochsalz spielt noch eine zweite wichtige Rolle bei der Seifenbereitung. Die in Alkohol und heissem Wasser löslichen Seifen mit alkalischer Basis erstarren, wenn die Lösungen eine gewisse Concentration besitzen, beim Erkalten zu festen Gallerten, zu Seifenleim. Die verdünnten wässerigen Lösungen der neutralen Verbindungen der fetten Säuren mit Alkali zerfallen in saure Salze, welche sich unlöslich abscheiden, und in freies Alkali. Nach Chevreul's Untersuchung beim stearinsauren Kali findet dies ganz genau statt, wenn 1 Thl. des Salzes ($KO.C_{36}H_{35}O_3$) in 5000 Thln. kaltem Wasser zergeht. Es scheidet sich saures stearinsaures Kali ($KO.HO.2C_{36}H_{35}O_3$) in perlmutterglänzenden Krystallen ab, und Kalihydrat ($KO.HO$) bleibt in dem Wasser gelöst; bei Anwesenheit von weniger Wasser scheidet sich ein Gemisch von neutralem und saurem stearinsauren Kali ab, und $^1/_4$ des Kalis bleibt gelöst. Ganz ähnlich verhalten sich alle Verbindungen der verschiedenen fetten Säuren mit Kali und Natron, welche gemischt die gewöhnlichen Seifen bilden. Wenn aber in dem Wasser andere Alkalisalze in einiger Menge gelöst sind, welche die Seifen nicht zu zersetzen vermögen, z. B. Kochsalz, so verliert das Wasser bei einiger Concentration der Salzlösung seine Auflösungsfähigkeit für die Seifen. Ist Kochsalzlösung concentrirt, so kann man geschnittene Seife darauf liegen lassen, ohne dass sie davon nur benetzt wird. Erhitzt man beide zusammen, so erweicht zwar die Seife durch die Wärme, zieht sich aber, wenn man sie mit der Kochsalzlösung rührt, zu Flocken zusammen, die nach dem Erkalten zu fester Seife erstarren und kein Wasser aufgenommen haben. Wendet man verdünntere Salzlösung an, so theilen sich Seife und Salz in das Wasser, beide Lösungen bleiben aber von einander getrennt und unvermischt, indem die Seifenlösung obenaufschwimmt. Nur wenn der Kochsalzgehalt etwa $^1/_{1300}$ des Wassers oder weniger beträgt, verhindert er nicht mehr die Löslichkeit der Seife; verdampft man aber eine Lösung von Seife in ganz verdünnter Kochsalzlösung, so sieht man dieselbe alsbald zäher werden, der Seifenleim zieht sich nicht mehr lang, und man bemerkt ein Austreten der Salzlösung in kleinen Tröpfchen, wenn man eine Probe aus der siedenden Masse nimmt. Bei weiterer Verdampfung beginnt sich Salzlösung am Boden des Kessels zu sammeln, die Seifen-

lösung wird dicker und trüber und kocht mit kleinen Blasen; dies nennen die Seifensieder das Zachsieden. Je mehr Wasser verdampft, desto mehr Lauge sammelt sich am Boden, die Seife wird sehr dick, zeigt Neigung, selbst bei dieser hohen Temperatur fest zu werden, es bilden sich tiefe Furchen in der übrigens glatten und von kleinblasigem Schaum frei werdenden Oberfläche, es zeigen sich grosse glänzende Blasen, die Platten bilden sich. Die unten angesammelte unmittelbar vom Feuer getroffene Salzlauge siedet, der Dampf entweicht nur schwer durch die zähe obenaufschwimmende Seifenmasse, daher zeitweises Durchbrechen und Aufbrodeln der Salzlauge, was ein eigenthümliches Geräusch verursacht, das Pfeifen. Aber gerade dies gewaltsame Mischen der Lauge mit der zähen Seifenmasse befördert die Entwässerung der Seife; aller Schaum verschwindet, es bilden sich Körner von Seife, die durch Lauge von einander getrennt gehalten werden, die Kernbildung beginnt, die Lauge stösst zeitweise auf und giesst sich über den Kern, das Aufschmeissen oder Aufpoltern findet statt. Hat man das Sieden so lange fortgesetzt, bis alle Seife sich aus der starken Kochsalzlösung körnig ausscheidet, so kann man sie zwar nicht formen, aber man kann die „Unterlauge“, welche dunkel gefärbt ist und die fremden der Seife beigemengten Substanzen, Glycerin, fremde Salze u. s. w., enthält, sehr vollständig ablassen; setzt man dann nur gerade soviel Wasser oder verdünnte Lauge hinzu und rührt dieses in die Seife, dass sich die Körner wieder zu einer Masse in der Wärme vereinigen, so erhält man die Kernseife, bei Zusatz von mehr Wasser nennt man die Seife geschliffen. Wird solche Seife ausgeschöpft und in der Kühlbütte oder in der Form mit Wasser angerührt, so heisst sie gefüllte Seife.

Diese Art der Trennung der reinen Seife von den in Kochsalzlösung löslichen Beimengungen, Glycerin, Alkalisalzen u. s. w. heisst das „Aussalzen“. Manche fette Säuren bilden Seifen, die weit leichter in Kochsalzlauge löslich, daher aus ihren Lösungen durch Kochsalz nicht wohl abscheidbar sind, z. B. die Cocosölseifen; die Harzseifen dagegen lassen sich gut aussalzen.

In schwacher Aetzlauge sind alle Seifen löslich, in starker dagegen nicht, man benutzt daher bisweilen auch starke Aetzlaugen zum Abscheiden der Seifen und hat dabei den Vortheil, den Theil der überschüssig dem Fett zugesetzten Aetzlauge nicht zu verlieren, der beim Aussalzen mit Kochsalz in die Unterlauge geht. Chlorkalium, kohlensaures und schwefelsaures Natron wirken nur in bedeutend grösserer Menge angewandt dem Kochsalz ähnlich, essigsaures Kali und Salmiak schon bei grösserer Verdünnung der Lösung.

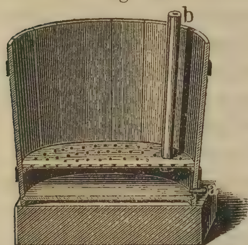
Die Fette, deren der Seifensieder sich bedient, sind zu den festeren oder Sodaseifen namentlich Rindstalg, Cocosnussöl, Palmöl, Baumöl, Sesamöl und verschiedene andere; in neuester Zeit hat man verschiedene Fette, namentlich aus Ostindien, aus Afrika u. s. w. zur Seifenfabrikation bezogen; Rapsöl, welches für sich eine krümelige schlecht aussehende Sodaseife liefert, soll, wenn man es durch salpetrige Säure vor der Verseifung in Elaidin verwandelt, nach Müller's Angabe, gute und schöne Seifen geben. Zu den Schmierseifen pflegen die an Olein reichen Fette, Thran, Hanf-, Rüb- und Leinöl, auch Oelsäure aus den Stearinfabriken verwandt zu werden.

Seifensiederlauge. Zur Darstellung der ätzenden Laugen benutzt der Seifensieder Holzasche, Potasche oder Soda, im Wesentlichen

kohlensaures Kali oder kohlensaures Natron, deren Lösung er durch Behandeln mit gebranntem Kalk von der Kohlensäure zu befreien, und dadurch in ätzende Laugen überzuführen hat.

Bei Benutzung von Holzasche ist vorzüglich darauf zu achten, dass sie nicht mit Torfasche gemengt angekauft werde, nicht etwa nur, weil letztere kein kohlensaures Alkali enthält, sondern weil sie oft zu $^3/_4$ aus Gyps besteht, der sich sofort bei der Behandlung mit Wasser mit dem kohlensauren Kali der Holzasche umsetzt, und neben kohlensaurem Kalk schwefelsaures Kali bildet, welches für die Seifenbereitung werthlos ist. Holzasche kann daher durch $^1/_4$ und weniger Torfasche ganz verdorben werden. — Um die ätzende Lauge zu bereiten, bringt man die durch Sieben von unverbrannten Kohlen befreite Asche auf einen mit Steinplatten belegten Fussboden und feuchtet dieselbe mit Wasser oder mit bei früherer Operation gewonnenen dünnen Laugen gleichförmig an, jedoch so wenig, dass sie sich kaum zusammenballt. Man schaufelt hierauf in den pyramidalen Aschenhaufen eine Vertiefung, legt auf je 100 Pfd. Asche etwa 10 bis 12 Pfd. gebrannten Kalk in Stücken rasch hinein, nachdem man denselben, in einem Korb liegend, eben in Wasser getaucht hat, und bedeckt sofort mit der abgeschaufelten Asche. Wenn der Kalk gelöscht ist, schaufelt man das Gemenge gut durcheinander und bringt es in die sogenannten Aescher. Es sind dies, wie Fig. 63 zeigt, oben offene Fässer aus Holz oder besser Gusseisen, in welchen ein doppelter Boden liegt, unter dem sich die Lauge sammeln und durch die Oeffnung *a* abgezogen werden kann. Den oberen, durchlochten Boden bedeckt man mit Stroh, bringt darauf die mit dem Kalk gemischte angefeuchtete Masse möglichst gleichmässig, drückt sie mit dem spatelförmigen Satzeisen gleichmässig ein, bedeckt wieder mit Stroh, giesst so viel Wasser auf, dass die Masse überall stark angefeuchtet wird, und lässt dies durchziehen. Dies nennen die Seifensieder das Einstellen. Würde man gleich den Aescher mit Wasser füllen, so würde leicht Luft in die Asche eingeschlossen werden und trockenbleibende Stellen würden entstehen. Dann füllt man mit Wasser den Ständer voll, tränkt ein. Man muss entweder die Oeffnung *a* geöffnet lassen, bis Lauge auszufliessen droht, oder, was weit besser ist, man steckt, bevor man den Aescher beschickt, einen durchbohrten Holzstab *b* durch den Seiheboden, der der Luft zwischen den beiden Böden stets das freie Entweichen gestattet. Während die Lauge stehen bleibt, um ätzend zu werden, welches 18 bis 24 Stunden zu dauern pflegt, sagt man, der Aescher steht. Hierauf lässt man die Lauge ab, man „zieht sie"; sie soll 20 bis 24° B. (1,16 bis 1,21 specif. Gewicht) stark sein und wird Feuerlauge genannt. Ein zweiter Aufguss liefert die Abrichtelauge von 8 bis 10° B. (1,06 bis 1,07 specif. Gewicht) und ein dritter die schwache Lauge von 3 bis 4° B. (1,02 bis 1,03 specif. Gewicht), welche meist zum Anstellen des nächsten Aeschers Verwendung findet.

Fig. 63.



Otto Stein[1]) hat den Rückstand der Auslaugung, die Seifensiederasche, untersucht und in 100 gefunden:

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIII, S. 51; Wagner, Jahresber. d. chem. Techn. Bd. I, S. 83.

in Wasser lösliche Bestandtheile =		1,938.
Kali	0,056	
Natron	0,648 (?)	
Chlornatrium	0,151	
kohlensaure Erden	0,724	
Kieselerde u. organische Substanz	0,359	
in Salzsäure lösliche Bestandtheile =		69,731.
Kali	0,188	
Natron	0,279	
Schwefelsäure	0,456	
Phosphorsäure	1,144	
Eisenoxyd	2,186	
Thonerde	3,075	
Kalk	29,571	
Magnesia	5,656	
Kohlensäure	22,666	
Kohle	4,570	
in Salzsäure unlösliche Bestandtheile =		29,003.

Diese Seifensiederasche ist sonach ein werthvolles Düngemittel und wird auch überall als solches benutzt.

Um mit Potasche kaustische Lauge zu gewinnen, mengt man dieselbe gern trocken mit dem gelöschten Kalk, da dies leichter ist, und bringt sie so zum Auslaugen in den Aescher. Aber die Lauge fliesst dann leicht trübe ab, indem der Kalk mit durchgeht. Viele haben deshalb die Gewohnheit, den gelöschten Kalk mit etwas Asche zu mengen, die Potasche darauf zu geben und zuletzt das Wasser oder die schwache Eintränkelauge. Selbst wenn aus Sodasalz ätzende Lauge bereitet wird, pflegen Viele etwas Holzasche aus demselben Grunde anzuwenden; überdies liefert im letzten Fall der Zusatz von Potasche, wie weiter unten gezeigt werden soll, eine weichere geschmeidigere Seife. Krystallisirte Soda findet höchstens bei der Darstellung ganz feiner Seifen Anwendung, rohe Soda heutzutage wohl gar nicht mehr, da der Gehalt ihrer Lösung an Schwefelnatrium störend ist. Sehr unbequem bei diesem kalten Aetzendmachen der Soda ist es, dass man bald zu viel Kalk anwendet, zu hoch im Kalke steht, namentlich bei schwachen Laugen, wo etwa $^1/_{700}$ Kalk in derselben gelöst bleiben kann, der dann unlösliche Kalkseife bildet und die Seife verdirbt; oder zu tief im Kalke steht, d. h. nicht hinreichend Kalk zugesetzt hat, wo nichts übrig bleibt, als nochmals mit Kalk anzustellen, um das kohlensaure Natron kaustisch zu machen.

Die Untersuchung der Laugen auf ihren Gehalt an ätzendem Alkali, mittelst der Senkwage, wie es gewöhnlich geschieht, hat natürlich nur einen sehr beschränkten Werth, da alle anderen löslichen Salze ebenfalls die specifische Schwere der Lauge vermehren, und es liegt hierin ein Grund, weshalb die Seifensieder sehr ungern mit Sodasalz von verschiedenen Fabriken arbeiten, viele auch die Behauptung aufstellen, dass sie mit an kohlensaurem Natron ärmerer calcinirter Soda besser sieden könnten als mit reicherer, und daher schwächer grädige englische Soda der höher grädigen deutschen vorziehen. Unterrichtete Fabrikanten theilen zwar diese irrige Ansicht nicht, deren Grund in der Anwendung des Aräometers liegt. Wenn man nämlich Sodasalz, welches 90 Proc. reines kohlensaures Natron enthält, mit soviel Was-

ser zusammenbringt, dass eine Lauge entsteht, welche 20° B. (1,16 specif. Gewicht) zeigt, so ist offenbar darin mehr kohlensaures Natron enthalten, als wenn soviel 75grädiges Sodasalz aufgelöst wurde, dass die Flüssigkeit ein gleiches specifisches Gewicht zeigt. Hat man nur soviel Kalk genommen, als erforderlich, um die Menge des kohlensauren Natrons ätzend zu machen, welche in der Lösung schwacher Soda zugegen war, so reicht er nicht aus für die reichere Lauge, und es bleibt ein Theil des Natrons an Kohlensäure gebunden. Aber dasselbe kann auch eintreten, wenn genug Kalk, aber zu wenig Wasser angewendet worden ist (s. über die zur Bereitung von Aetzlauge erforderliche Menge von Wasser die Art. Kali, Bd. IV, S. 249 und Art. Natron, Bd. V, S. 520), weil, wenn die Lösung von kohlensaurem Alkali zu concentrirt ist, kaustischer Kalk je nach der Concentration die Kohlensäure gar nicht oder nur einen Theil derselben an sich zu nehmen vermag. Man kann also nicht eine beliebig stark concentrirte Lösung von kaustischem Alkali bereiten, sondern muss eine bestimmte Menge Wasser zur Lösung der kohlensauren Salze, ungefähr das 10- bis 12fache des Gewichtes des wasserfreien Alkalis, anwenden, damit die Zersetzung des kohlensauren Alkalis durch den Kalk vollständig ist. Die erhaltene kaustische Lauge muss man, falls sie concentrirter sein soll, was jedoch für das gewöhnliche Seifensieden weder nöthig noch zweckmässig ist, eindampfen. Um des lästigen Eindampfens überhoben zu sein, pflegen die Seifensieder entweder kaustische Soda (s. Art. Soda), wie diese heutzutage von den Fabriken bezogen wird, in Wasser zu lösen oder, was noch häufiger geschieht, durch solche kaustische Soda die nach obiger Anleitung bereitete kaustische Lauge zu verstärken. Direct kann man nur Laugen von 18° B. = 1,138 specif. Gewicht mit circa 15,3 Proc. Kali- oder 12,8 Proc. Natrongehalt darstellen, wenn man ziemlich reine Potasche oder Sodasalz anwendet. Viele Seifensieder stellen jetzt die Lauge so dar, dass sie Wasser bis zu 40° oder 50° C. in einem Kessel erhitzen, darin etwa 12 Proc. Sodasalz auflösen und damit den Kalk übergiessen. Besser ist es, den Kalk stückweise in Wasser zu tauchen und dann erst in die Sodasalzlösung zu bringen. Wenn man erstrebt, möglichst wenig Kalk zu verwenden, was weniger der Kosten dieses Körpers selbst halber, als weil er stets viel Lauge zurückhält, zu beachten ist, so gelingt dies am besten, wenn man den Kalk zu einem recht dicken Brei löscht und so lange löffelweise der bis zum lebhaften Sieden erhitzten Lauge zufügt, bis eine abfiltrirte Probe mit hellem Kalkwasser keine Trübung mehr zeigt. Eine andere Vorschrift, um sogleich recht starke Lauge zu erhalten, wird befolgt, indem man Kalk in Stücken und Sodasalz gemengt in den Aescher bringt, und 40° bis 50° C. heisses Wasser daraufgiesst, bei Anwendung von kaltem Wasser erhitzt sich die Lauge nicht bis zum Sieden, die erste Lauge pflegt dann zwar stark, aber nicht frei von Kohlensäure zu werden; für das Sieden von Palmölseife ist, wie wir sehen werden, dies gerade die Absicht; der zweite Aufguss von heissem Wasser auf den Aescher liefert eine schwächere aber ganz kaustische Lauge, und der dritte Aufguss dient nur als erstes Wasser bei einem nächsten Anstellen. Waren viel fremde Salze dem Sodasalze beigemengt, so kann die kaustische Lauge stärker am Aräometer erscheinen, enthält aber nicht mehr als oben angegeben an kaustischem Alkali; und wenn man mehr 90grädiges Sodasalz aufgelöst hat als zur Dar-

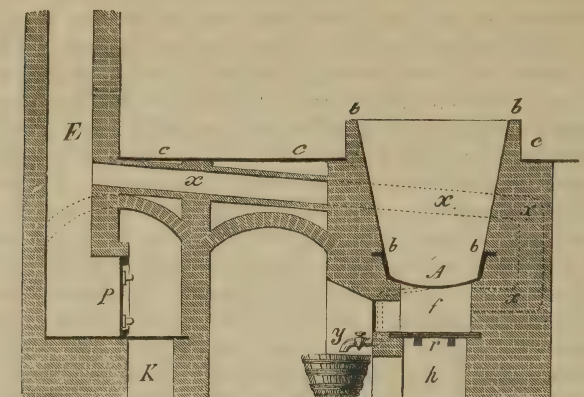
stellung einer 16 bis 18^0 B. zeigenden Lauge genügt, etwa 1 Theil auf reichlich 8 Theile Wasser, so enthält die Lösung zu viel kohlensaures Natron, als dass damit genügend rasch eine vollständige Verseifung von Fett erzielt würde, wenn man keinen unmässigen Ueberschuss von Lauge anwendet, es sei denn dass man nur zu Anfang diese Lauge gebraucht, wo das kohlensaure Natron die bessere Mengung mit dem Fett begünstigt, indem sich emulsionartige Mischungen bilden und insofern, wie bei Palmöl, viel freie fette Säure vorhanden ist, welche dieses leicht sättigt. Zum Fertigmachen, dem Richten der Seife, kann man alsdann eine schwächere, aber ganz kaustische Lauge verwenden, welche kräftig auf die letzten zu verseifenden Antheile von Fett einwirkt. In der Praxis pflegt meist ein Ueberschuss von kaustischem Alkali angewandt zu werden, was insofern mindestens unbedenklich ist, als man sich desselben durch das Aussalzen der Seifen leicht entledigt. Beim Sieden der fetten Körper mit kaustischen Laugen findet die Zerlegung derselben in Glycerin und fette Säuren, die sofort von dem Alkali zu Seife gebunden werden, nur ganz allmälig statt, da das Glycerin nicht in den neutralen Fetten fertig gebildet, sondern erst durch die Wirkung des Alkalis auf das Fett unter Aufnahme der Elemente des Wassers entsteht, wie oben angegeben (s. S. 749).

Talgseife. Die alte deutsche Methode des Talgkernseifesiedens gestattete, mit sehr unreinen Materialien doch eine gute Seife zu erzielen und bei Anwendung von verschiedenen Portionen der schwachen Aschenlauge nach einander doch in einem Kessel eine grössere Masse Talg zu verseifen, indem man die erste wässerige Lauge ablässt, nachdem ihr durch das Fett das Kali entzogen, um damit die von der Zersetzung von Membrantheilen, Blut u. s. w. aus dem rohen unausgeschmolzenen Talg herrührenden färbenden Substanzen aus der Seife zu entfernen.

Man trägt die auf obenbeschriebene Weise erhaltene Aschenlauge in den Kessel und giebt sogleich den in Stücke zerschnittenen rohen Talg hinzu. Heutzutage wird wohl überall nur vorher ausgelassener Talg angewandt, obwohl alte Seifensieder behaupten, dass roher Talg leichter Seife bilde, was der Fall sein mag wegen besseren Zutrittes der Lauge zu dem nicht sogleich eine ununterbrochene Schicht bildenden Fett, aber die Verunreinigung und der Verlust an Lauge durch alle Arten fremder Substanzen und der abscheuliche Geruch, welcher sich entwickelt, werden doch stets für den reinen Talg entscheiden. In jetziger Zeit werden die Seifenkessel in allen neueren und grösseren Anstalten aus Eisenblechtafeln zusammengenietet, von der erforderlichen Grösse, ohne Sturz; früher bestanden dieselben aus gusseisernen oder schmiedeeisernen, auch kupfernen Kesseln, *A* Fig. 64 (s. f. S.), auf welche ein Sturz, *b*, *b*, *b*, *b*, aus Holzdauben, Eisenblech oder auch nur durch wasserdichte Mauerung aufgesetzt war. Häufig hat der untere Kessel eine viel spitzere konische Form, man findet ihn nur selten mit dem Ablassrohre versehen, bisweilen mit einem zwischen Sturz und Kessel austretenden jedoch schwierig dicht zu haltenden Heber. Meist hilft man sich durch Auspumpen der Lauge und Ausschöpfen der Seife, oder man füllt erst die Seife in die Kühlständer, schöpft dann die Unterlauge aus und giebt die Seife, wenn sie noch weiter gesotten werden muss, wieder in den Kessel. Das Feuer bespült natürlich nur den unteren Theil des Kessels und entweicht dann durch den Kanal *xx* nach dem Schornstein.

Der geschmolzene Talg mischt sich leicht mit der Lauge zu einer milchartigen Flüssigkeit. Bei dauernder Erwärmung wird sie klarer,

Fig. 64.



aber auch dicklich; es ist nun vorsichtig zu feuern, um das Anbrennen zu verhüten. Bleibt der Sud zu lange trübe, so fehlt es an ätzender Lauge, es muss davon zugestochen werden. Jedoch muss man sich nicht täuschen, denn die Trübung kann auch daher rühren, dass zu starke Lauge vorhanden, indem zu viel Wasser verdampft ist. Man nennt die Seife dann übertrieben. Um die eigentliche Ursache der Trübung zu finden, bringt man einen Tropfen auf eine Glasplatte. Breitet sich derselbe aus und zeigt beim Erkalten einen grauen Fettrand, so fehlt es an Lauge, es ist zu viel Fett vorhanden. Wird dagegen der ganze Tropfen beim Erkalten trübe, ohne dass man einen Fettrand bemerkt, so ist die Seife „übertrieben", es fehlt an Wasser in der Lauge. Ist aber der Tropfen anfangs ganz klar und wird erst bei völligem Erkalten trübe und zwar, indem sich Strahlen darauf zeigen, Seifenblumen genannt, so ist das Verhältniss von Lauge und Fett das richtige. Bei Anwendung schwacher Lauge, wie man solche stets mit Asche erhält, fassen die Kessel in der Regel keine genügende Menge der schwachen Lauge. Der Seifensieder nimmt deshalb, ehe alles Fett an Alkali gebunden ist, das Aussalzen vor. Der erste Zusatz von Kochsalz bewirkt nur die Verwandlung der gebildeten Kaliseife in Natronseife, hierbei wird der Seifenleim etwas dünner, bei Zusatz von mehr Kochsalz scheidet sich die Seife in Flocken aus. Auf 100 Pfd. Talg rechnet man 12 bis 16 Pfd. Salz. Man entfernt das Feuer und lässt sich die Lauge unter der obenaufschwimmenden, durch das Kochsalz unlöslich gewordenen Seife sammeln. Hat der Kessel ein Ablassrohr, so fliesst die Lauge bei Oeffnung des Hahnes ab, wo nicht, so pumpt man sie aus oder schöpft die Seife in die Kühlbottiche, welche stets so neben dem Kessel stehen, dass, im Fall während des Kochens die Seife übersteigen sollte, man sie in diese abfliessen lassen und das Verbreiten auf dem Fussboden verhindern kann. Nachdem die kochsalzhaltige Lauge aus dem Kessel entfernt, bringt man „Abrichtelauge" von 8 bis 10° B. nebst der Seife hinein und erhitzt aufs Neue. Die Seife löst sich leicht und das noch vorhandene Fett kann das fehlende Alkali aufnehmen. Man nennt diese Operation das Sieden auf dem zweiten, und wenn es öfter nach jema-

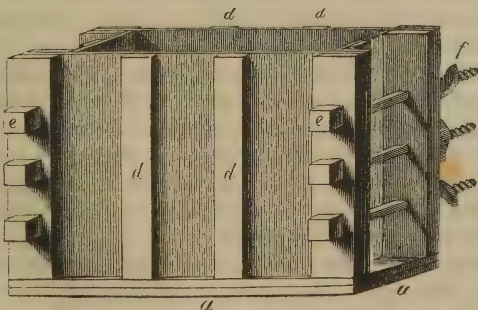
ligem Aussalzen wiederholt wird, das Sieden auf dem dritten, vierten u. s. w. Wasser. Bei der Wiederholung der Operation ist weniger Kochsalz als das erste Mal nöthig, weil davon weniger Kaliseife zu zersetzen und nur die Ausscheidung der Seife aus der Lauge zu bewirken ist. Mit der Lauge wird bei dem Aussalzen eine grosse Menge färbender Substanzen entfernt. Endlich schreitet man zum Klarsieden. Dabei verdampft Wasser, die Lauge wird concentrirter, sie wird reicher an Kochsalz. Zuerst stellt sich ein Sieden mit kleinen Blasen ein, wobei die Masse sehr steigt, das Zachsieden, dann wird die Masse dickflüssiger, sie ist schwieriger von dem Wasserdampf zu durchbrechen, es tritt das Sieden in Platten ein. Wenn die Lauge so dick geworden, dass der entweichende Wasserdampf ein eigenthümliches Geräusch verursacht, so heisst dies das Pfeifen oder die Seife spricht. Wenn endlich der Schaum verschwindet, die Lauge plötzlich von unten aufstösst und sich über die Seife ergiesst, eine herausgenommene Probe der Seife sich zu einer zusammenhängenden Masse in der flachen Hand mit dem Daumen drücken lässt, deren Ränder sich nach oben biegen, wenn die Masse weder bröckelig noch schmierig ist, so ist die Kernprobe befriedigend.

Entweder muss man das Sieden unterbrechen, sobald der Kern sich zu bilden, sobald sich einige feste Körner auszuscheiden und das Plattensieden aufzuhören beginnt, denn sonst wird die Masse zu wasserarm, um sich noch beim Ausschöpfen in die Form zu einer festen homogenen Masse zu vereinigen, oder man siedet bis zu vollständiger Kernbildung, und nimmt nun das Schleifen von oben oder von unten vor.

Ersteres besteht darin, dass man die Lauge verdünnt, und es dadurch der Seife möglich macht, aus derselben Wasser aufzunehmen. Sollte die Seife noch Alkali bedürfen, hat sie während des letzten Siedens den Stich, den scharfen alkalischen Geschmack, ganz verloren, so verwendet man dazu stärkere alkalische Lauge; war die Abrichtung ganz recht getroffen, so braucht man nur sehr verdünnte Lauge, war die Seife übertrieben, reines Wasser. Man vollführt das Schleifen bei sehr starkem Feuer, so dass die Lauge fortwährend aufgeschmissen wird.

Das Schleifen von unten ist eigentlich nur ein Sieden auf dem letzten Wasser, bis die Seife in Platten geht. Man schöpft die Seife in die Kühlbottiche, füllt den Kessel, nachdem die Lauge entfernt, mit dünner Lauge und setzt soviel Kochsalz zu, dass der Kern zwar zergeht, sich aber kein Leim bildet, und siedet, bis eine Probe die richtige Consistenz zeigt, worauf man die Lauge absetzen lässt, und die Seife in die Form schöpft.

Fig. 65.



Die Form besteht aus einem hölzernen Kasten, Fig. 65, dessen Boden durchlocht, und der, da die Wände nur durch Riegel zusammengehalten, leicht auseinandergelegt

werden kann. Man legt ein Stück benetztes Leinen hinein, welches die Lauge abzutropfen gestattet und die Seife zurückhält. Auch Formen ähnlicher Construction aus Eisenblech sind jetzt vielfach im Gebrauch. Um die Bildung einer homogenen Masse und das Aussickern der Lauge zu befördern, rührt man vor dem Erkalten die Lauge in der Form mit einem eisernen Stabe, was Kerben oder Schlagen genannt wird.

Manche Seifensieder lassen die Seife auf jedem neuen Wasser sich vollständig als Leim lösen, sieden stets auf Leim, und haben dabei den Vortheil, dass das Alkali gleichmässiger einwirken kann, aber sie laufen auch sehr Gefahr, die Seife anbrennen und missfarbig werden zu lassen. Ausserdem scheiden sich die Unreinigkeiten nicht so gut ab, als wenn stets soviel Kochsalz zugesetzt wird, dass sich die Seife zwar noch nicht scheidet, aber auch keinen zähen Leim zu bilden vermag.

Will man glattweisse Seife erhalten, so befördert man das Abkühlen so viel als möglich; es bleiben dann die geringen Mengen von Kalk und Magnesiaseife, sowie die Eisenseife und das Schwefeleisen, Verunreinigungen, die bei ordinären Seifen nie fehlen, gleichmässig in der Masse vertheilt und bewirken ein graugelbes Aussehen der Seife. Lässt man etwas langsamer erkalten, so ziehen sich diese gefärbten und unlöslichen Stoffe zusammen in einzelnen Punkten und ertheilen ein granitartiges geflecktes Ansehen; hat man aber noch langsamer erkalten lassen und die Führung des Eisenstabes beim Kerben mit einer gewissen Regelmässigkeit bewirkt, so erhält man bei der Talgkernseife, welche grosse Neigung zur Abscheidung krystallisirten Kernes hat, der wesentlich aus talgsaurem Natron besteht und zuerst zu einer festen Masse erstarrt, durch den erst später erstarrenden Fluss, der hauptsächlich von dem ölsauren Natron und der noch vorhandenen Kaliseife gebildet wird, eine schön marmorirte Seife. Je nach der Zeichnung, welche die Marmoradern bilden, spricht man von Mandeln, Blumen u. s. w. Auch wird bisweilen die Marmorirung selbst der „Fluss" genannt.

Man hat früher viel Werth darauf gelegt, als auf ein Zeichen, dass man es mit wirklicher Kernseife zu thun habe, wenn die Seife schön marmorirt erschien. Alle sogenannte Kernseife ist nun zwar in geringem oder höherem Grade geschliffen, aber wenn sie viel Wasser enthält, ist sie allerdings flüssig genug, um den obengenannten färbenden Verunreinigungen zu gestatten, vermöge ihres grösseren specifischen Gewichtes niederzusinken. Es entsteht dann nicht von selbst eine schöne Marmorirung, aber die Seifensieder haben gelernt, dieselbe auch bei einer wasserreichen Seife künstlich nachzuahmen, indem sie der bereits in der Form bis zu einem gewissen Grade abgekühlten Seife pulverige Farbstoffe zusetzen und mit Geschick in marmorirende Streifen darin vertheilen. Ein geübtes Auge erkennt dies zwar leicht.

100 Pfd. Talg liefern 150 bis 160 Pfd. gute Kernseife, wo mehr erhalten wird, rührt dies lediglich von einem zu grossen Wassergehalt her. Reine Kernseife enthält ungefähr 20 bis 25 Proc. Wasser im Durchschnitt. Dies nennen die Seifensieder Hydratwasser. Nach vielen praktischen Versuchen soll sich ergeben haben, dass 100 Pfd. reines kohlensaures Natron, 470 Pfd. Talg und 100 Pfd. reines kohlensaures Kali 360 Pfd. Talg in Seife zu verwandeln vermögen.

Wie schon oben gesagt, verwendet man jetzt stets vorher ausgeschmolzenen Talg und fast nur noch Aetzlauge aus Sodasalz. Hier ist es leicht, weit stärkere Laugen zu bereiten, so dass man viel mehr

Fett auf einem Wasser in demselben Kessel verseifen kann. Da 2 Thle. Natronhydrat ungefähr soviel Fett verseifen, als 3 Thle. Kalihydrat, ausserdem weit weniger Kochsalz erforderlich ist, weil es nur zum Unlöslichmachen der Seife, aber nicht zur Umsetzung der Kaliseife in Natronseife dient, und überdies die Preisverhältnisse zu Gunsten des Sodasalzes sprechen, so findet dieses jetzt fast allein Anwendung. Seifen, die damit gekocht, nennt man speciell Sodaseifen. Sie pflegen härter zu sein als die durch Aussalzen von Kaliseifen erhaltenen, und lösen sich auch langsamer in Wasser.

Palmölseife. Statt des Talges findet Palmöl (s. Art. Fett, Bd. III, S. 106), heutzutage eine sehr ausgedehnte Verwendung in der Fabrikation ordinärer Seife. Es ist leicht zu verseifen, da, wenn das Oel alt ist, es eine grosse Menge freie Palmitinsäure enthält, und wenn es gebleicht wird, wie fast stets geschieht, durch die angewandte Hitze der grösste Theil des Glycerins zerstört und freie Fettsäuren gebildet werden. Häufig wird das gebleichte Oel gepresst, um den festen Theil zu Lichtern, den flüssigen zu Seife zu verarbeiten. Newton [1]) schlägt vor, 1000 Thln. Palmöl mit 400 bis 500 Thle. kaustischer Sodalauge von 1,2 specif. Gewicht gut zu mischen und einige Stunden warm stehen zu lassen. Es scheidet sich dann obenauf fast nur Palmitin ab, welches man abschöpfen und zur Lichterfabrikation verwenden kann. Dasselbe soll man erreichen, wenn man 60 Thle. gebrannten Kalk mit 1000 Thln. Wasser löscht und mit der erhaltenen Milch 1000 Thle. Palmöl bei 93° bis 94°C. einige Stunden stehen lässt. In Deutschland pflegt man das Palmöl ähnlich wie den Talg mit starker Natronlauge auf freiem Feuer in gewöhnlichen Kesseln zu verseifen. Es wird angegeben, dass man es in England häufig nur mit starker Natronlauge von 20 bis 25° B. (1,16 bis 1,21 specif. Gewicht) in Kesseln verseife, welche einen Mantel haben und welche man durch Einleiten von Wasserdampf in den Zwischenraum erhitzt. Eine so starke Sodalauge gewinne man, indem man Sodasalz mit ungelöschtem Kalk in eisernen Aeschern schichte und Wasser oder dünne Lauge von einer früheren Operation darauf pumpe. Wenn die Lauge noch nicht stark genug ist, so giesse man sie nochmals durch einen frischgeglühten Aescher.

Harzseife. Die Seife aus ungebleichtem Palmöl wird häufig mit Harzseife gemengt als gelbe Harzseife verbraucht. Man kocht entweder beide Seifen, jede für sich, schöpft die noch heissen Massen zusammen und siedet noch einige Zeit auf schwacher Lauge, bevor man aussalzt, oder man bringt das Colophonium, welches sich sehr leicht mit dem Alkali verbindet, zu der fertigen Palmseife, die auf der noch genügend freies Alkali enthaltenden Lauge siedet. Das Harz darf nur $^1/_3$ des Palmöls betragen, weil die Seife sonst schmierig bleibt. Man „schleift“ die Seife ziemlich stark, damit die besonders durch das Colophon hineingebrachten vielen Unreinigkeiten sich absetzen können. Diese Seife ist gahr, wenn sich beim Waschen der Hände kein harzartiger Ueberzug bemerkbar macht. Sie schäumt gut, verliert aber den harzigen Geruch nicht.

In England pflegt man das rohe Palmöl im Kessel zu schmelzen, in grosse gusseiserne Reservoire zu pumpen, wo es lange flüssig gehalten wird, damit sich die Unreinigkeiten absetzen können.

---

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CL, S. 434; Repert. of patent invent. 1858.

Die Reservoirs sind in der Höhe aufgestellt und mit Schwimmern versehen, die gestatten, in der Nähe des Seifenkessels genau zu erkennen, wie viel Oel man aus dem Reservoir ablässt.

Man erhitzt die starke kohlensaures Natron haltende Aetzlauge, sticht die erforderliche Menge Palmöl zu, siedet auf mehreren Wassern in gusseisernen Kesseln — der Sud von 10½ Tonnen (210 Ctn.) Palmöl pflegt 4 Tage zu erfordern, — zuletzt setzt man noch 3 Tonnen (60 Ctn.) Harz und die erforderliche Lauge zu und lässt endlich 5 Tage im Kessel erkalten.

In Amerika soll Harz und Talg gewöhnlich erst zusammengeschmolzen, dann auf mehreren Wassern gesotten, endlich geschliffen werden.

Eine sehr gute Harzseife soll durch Vermischen einer aus 2 Thln. Talg und 3 Thln. Palmöl gesottenen Seife mit 1 Thl. Colophonium, in Alkali gelöst, erhalten werden.

Cocosnussölseife. Man versteht es jetzt, aus 100 Thln. Fett bis über 300 Thle. einer anscheinend guten und harten Seife zu erzielen, freilich nur indem man gelernt hat, mit Hülfe des Cocosöles und starker Natronlauge eine Seife darzustellen, welche sehr viel Wasser zurückhalten kann, ohne weich zu erscheinen. Diese Seifen werden gefüllte Seifen, auch Eschweger Seifen genannt. Zu einer guten Eschweger Seife bedarf man die Hälfte ihres Gewichtes an Fett. Es werden aber unter diesem Namen, sowie unter den Namen Offenbacher- und Kölner-Seife namentlich durch den Hausirhandel noch weit wasserhaltigere und doch ziemlich fest aussehende, bisweilen sogar mit grauen Adern marmorirte Seifen verkauft. Vorwerk[1]) (auch Ure) fand in einer Probe nur 25 Proc. feste Bestandtheile und 75 Proc. Wasser[2]). Dieselbe liess sich allerdings fast wie Butter schneiden, zeigte auf der Schnittfläche Wassertröpfchen, zerging in heissem Wasser fast so leicht „wie ein Schneeball". Beim Liegen der Seifenringel trockneten dieselben nicht allein ganz ausserordentlich ein und liessen viel Soda effloresciren, sondern es bildeten sich auch im Innern so grosse Sodakrystalle, dass die Seifenstücke davon ganz auseinandergetrieben wurden.

Das Cocosnussöl mischt sich mit heissen schwachen Aetzlaugen nicht zu emulsionartigen Flüssigkeiten, sondern schwimmt getrennt als klares Oel darauf. Wird es aber mit mindestens 20° B. (1,16 specif. Gewicht) starker Aetzlauge nur erwärmt, nicht gekocht, so bildet es sehr rasch und leicht eine sehr weisse alabasterartig durchscheinende sehr schnell erhärtende Seife, die beim Waschen gut schäumt aber sehr unangenehm riecht. Diese Seife lässt sich nicht leicht aussalzen, weil sie in nicht sehr concentrirten Kochsalzlösungen auflöslich bleibt. Man wendet deshalb starke alkalische Laugen aus reinem Sodasalz oder eine Auflösung von Aetznatron von 25° B. (1,21 specif. Gewicht) an, und hütet sich, einen so geringen Ueberschuss als thunlich davon zuzusetzen. Es findet keine Abscheidung von Unterlauge, somit auch keine Entfernung des Glycerins, der überschüssigen Lauge und der darin enthaltenen Salze statt, sondern dieselben bleiben mit der Seife gemengt, die bei einem doppelt so hohen Gehalt von Wasser als er z. B. in guter Talgseife ist, doch nicht weich erscheint. Diese Seifen werden gegenüber den krystallinischen Kernseifen auch wohl amorphe Seifen

---

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLIII, S. 78

[2]) Solche Seifen finden sich jetzt wohl nicht selten im Kleinverkauf, namentlich auf Messen oder Märkten; Stöckhardt nennt sie wassersüchtige Seifen. *Fe.*

genannt (Stöckhardt[1]). Das Glycerin trägt wesentlich zur Aufnahme von so viel Wasser bei. Beim Liegen an der Luft trocknet diese Seife allerdings beträchtlich ein und ein Theil der Salze wittert aus. Deshalb ist es von Wichtigkeit, möglichst reines Sodasalz zu diesen Seifen zu benutzen, auch keinen grossen Ueberschuss von Alkali zu verwenden, weil dieses durch Anziehen von Kohlensäure ebenfalls sehr zum Auswittern neigt. Häufig benutzt man ein Gemenge von Cocosöl, Palmöl und Talg; der unangenehme Geruch der Cocosseife wird durch das Beimengen anderen Fettes bedeutend vermindert und die mit dem Cocosöl beginnende Verseifung erleichtert die des Palmöls und selbst die des Talges so sehr, dass in wenig Stunden alles gemengte Fett verseift ist, um so schneller, je mehr Cocosöl vorhanden. Die Eschweger Seife pflegt mit 80 Pfd. Palmöl oder Talg und 50 Pfund Cocosöl dargestellt zu werden. Manche sieden erst das Palmöl zu einer Kernseife und vermischen diese alsdann mit der auf sogenanntem kalten Wege bei etwa 50° bis 70° C. durch Zusammenrühren des geschmolzenen Cocosöls mit 20° B. starker Sodalauge bereiteten Cocosseife. Es geht ihnen auf diese Weise das im Palmöle oder dem Talg enthaltene Glycerin und seine Salzlaugen bindende Kraft verloren, ausserdem aber verwenden sie mehr Arbeit auf die Kernseifenbereitung als nöthig, weil ein Gemisch von fetten Körpern mit ebensoviel Cocosnussöl sich ausserordentlich leicht und schnell verseift, daher ebenfalls der Siedhitze nicht bedarf. Bei Anwendung von Palmöl kommt noch die Eigenschaft in Betracht, dass es bei seinem grossen Gehalt an freier fetter Säure eine kohlensaures Natron enthaltende kaustische Lauge zu verwenden gestattet. Wenn die Seife fertig und vollständig abgerichtet ist, geht sie sehr häufig auseinander, zum Verdruss vieler Seifensieder die sich nicht zu helfen wissen. Fast immer rührt dies aber lediglich nur daher, dass die Masse zu heiss geworden ist. Deshalb darf man nicht durch Zusatz von mehr Lauge zu helfen versuchen, sondern muss nur das Feuer entfernen und unter beständigem Rühren die Temperatur erniedrigen. Es pflegt nicht lange zu dauern, bis die Seife ihren Verband wieder gewinnt. Man muss sie aber dann sofort in die Formen überschöpfen.

In neuerer Zeit verseift man stets alle Fette gleichzeitig, weil dann der ganze Glyceringehalt zu gute kommt. Erscheint die gerührte Masse zu dünnflüssig, so wendet man Lauge von 26° bis 27° B. (1,22 bis 1,23 specif. Gewicht) an. In wenigen Stunden ist der grösste Sud gahr gesotten. Hauptsächlich hat man darauf zu achten, dass die Lauge so kaustisch als möglich sei. Unvollständig kaustisch gemachte Lauge hat stets ein Ausscheiden der Seife zur Folge. Hat die Seife Neigung anzubrennen, so liegt dies daran dass man zu tief im Kalke steht. Steht die Lauge zu hoch im Kalke, so ist leicht durch Zusatz von etwas Natronlauge zu helfen.

Unerklärt ist die Meinung, weshalb stark ranziges Cocosöl sich schwerer als frisches verseifen soll, was eine verbreitete Ansicht ist, die jedoch von intelligenten Fabrikanten nicht getheilt wird. Dieselben kennen im Gegentheil recht wohl die leichte Verseifbarkeit des ranzigen Oeles.

Oelseife. Marseiller oder spanische Seife. Die in Frankreich seit lange übliche Bereitung der Oelseife, der sogenannten Marseiller Seife, weicht vorzüglich von der älteren Talgseifenbereitung darin ab, dass

---

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. XCVIII, S. 299.

man das Olivenöl, welches möglichst stearinreich gewählt wird, um dadurch eine festere Seife zu erzielen, und in der Regel eine Zumischung von 5 bis 10 Proc. an trocknendem Mohn-, Lein- oder Sesamöl erhält, um ihr mehr Geschmeidigkeit zu ertheilen, mit einer bis zum Sieden erhitzten Sodalauge von 8 bis 10° B., welche möglichst frei von fremden Salzen ist, aber neben Aetznatron noch kohlensaures Salz enthält, auf einmal zusammenbringt und 18 bis 20 Stunden siedet, was man das Vorsieden (*l'empatage*) nennt. Zu einem Sud pflegen 120 bis 160 Ctr. Oel verwandt zu werden. Es bildet sich sofort eine emulsionartige Masse; ist diese dünnflüssig, so rührt dies von zu viel Lauge her, und man sticht Oel zu; sammelt sich auf der Oberfläche Oel, so sticht man Lauge zu. Es wird darauf gehalten, dass die Lauge so stark sei, dass die sich bildende Seife sich auszuscheiden beginnt und keinen zähen Leim bildet, weil sie sonst zu leicht anbrennt. Wenn die Seifenbildung gut fortschreitet (*le savon mange bien*) und allmälig der grösste Theil des Oels in Seife verwandelt ist, und die Masse kleinblasig, stark steigend aber ruhig siedet (*le savon prend nature*), der angewandten Lauge daher das meiste Alkali entzogen ist, löscht man das Feuer, setzt eimerweise eine stark kochsalzhaltige Sodalauge zu, unter fortwährendem Rühren, bis die Seife sich in Flocken scheidet (*la pate se rompt*). Nach 3 Stunden Ruhe kann man gewöhnlich die abgesetzte Natronlauge abzapfen. Man giebt wieder eine starke Aetzlauge nebst Kochsalzlauge, zusammengemischt 18° bis 20° B. zeigend, in den Kessel und heizt von neuem. Enthält die Lauge zu viel Kochsalz, so scheidet sich die Seife zu trocken ab und entzieht das noch vorhandene Oel der Einwirkung des Alkalis, ist zu wenig Salz zugesetzt, so läuft man die Gefahr des Anbrennens. Ist allmälig der Stich verschwunden, so wird das Ablassen der Lauge und das Kochen auf frischer wiederholt, bis alles Oel verseift ist. Man ist zu dem öfteren Abziehen der Lauge nur genöthigt durch den beträchtlichen Kochsalzgehalt der Sodalauge, wendet man aber sehr reines 100° Sodasalz an, so kann man von der daraus bereiteten Lauge, in dem Maass als das Alkali in der Seife gebunden wird, wieder zusetzen, ohne den Kochsalzgehalt der Unterlauge soweit zu erhöhen, dass die Seife völlig geschieden wird, und vollendet dann das Klarsieden (*coction*) auf dem zweiten Wasser, bis sich der Kern in festen Körnchen scheidet. Man lässt eine halbe Stunde ruhen, zieht die Unterlauge ab, ein Arbeiter sprengt ganz dünne Lauge auf, ein zweiter, auf einem Brett stehend, rührt in der Art, dass er die Seife, welche sich unten angesammelt hat, auch reich an färbenden Materien namentlich Schwefeleisen ist, dessen Menge man gewöhnlich künstlich vermehrt, indem man vor dem Klarsieden etwas Eisenvitriol zusetzt, nach oben zieht und dadurch eine streifige Vertheilung des Schwefeleisens veranlasst. Die Körner des Kerns zergehen hierbei, es findet ein Schleifen der Seife statt. Sobald man die Seife von gehöriger Consistenz findet, schöpft man sie in die Formen, wo sie im Verlauf von 8 Tagen, gänzlich erstarrt und schöne Marmorirung auf dem Schnitt zeigt, die anfangs grau ist, an der Luft durch Oxydation des Eisens gelb wird.

Will man weisse Seife erhalten, so schleift man stärker und lässt ganz ruhig stehen; dadurch ziehen sich die färbenden Substanzen aus dem oberen Theil der Masse in die untere. Den oberen kann man als weisse Seife abfüllen und das untere Viertel wie eben beschrieben in marmorirte verwandeln. 100 Pfd. Oel sollen, nach Poutet, 155 bis 158 Pfund Seife geben, oder eine Millerole = 64 Liter oder 58 bis

60 Kilogr. Oel, giebt 90 bis 95 Kilogr. Seife. Die Marseiller Seife pflegt frei von einem Ueberschuss an Alkali zu sein, sogar oft etwas überschüssiges Fett zu enthalten, was sie für manche Zwecke z. B. zum Waschen von Wolle und Wollfabrikaten und manchen gefärbten Zeugen besonders geeignet macht. Daher ist es Gebrauch in Deutschland geworden, die hier nach Marseiller Art gesottene Seife nach dem Klarsieden und der Entfernung der Unterlauge nochmals im Kessel zu schmelzen und eine kleine Menge Oel zuzurühren, welche den Rest des freien Alkalis vollständig bindet.

Schmierseifen. Zur Bereitung der sogenannten Schmierseifen pflegt man vorzüglich Hanf-, Lein- und Mohnöl zu verwenden, welche mit Potasche weiche Seife geben; Thran und Rapsöl liefern etwas festere. Man bereitet sich aus Potasche eine ganz kaustische, nur 9 bis 11^0 B. starke ätzende Lauge und siedet mit dieser bei mässigem Feuer bis das anfangs trübe Gemenge in eine durchsichtige glänzende, wenn auch nicht ganz klare zähe Flüssigkeit übergegangen, welche in Fäden von dem Rührscheit abläuft. Dann beginnt unter Zusatz starker Lauge, welche etwa ein Viertel des Kalis als kohlensaures enthält, das Klarsieden, welches vollendet ist, sobald die Masse einen klaren Leim bildet, von dem ein Tropfen, auf eine Glasplatte gebracht, klar bleibt, keinen Fettrand mehr zeigt, aber auch keinen zu starken Stich mehr besitzt, und nicht im Ganzen sich trübt, was von überschüssiger Lauge herrührt und zeigen würde, dass die Seife „übertrieben" worden ist. Der Tropfen schiebt sich dann nass vom Glase, die Seife erscheint ausgesalzen. Die Seifensieder nennen diese Erscheinung glasig. Ist dies der Fall, so setzt man am besten allmälig Oelsäure hinzu, die sich sofort mit Alkali verbindet. Um der Seife die geeignete Consistenz zu geben, siedet man nun so, dass sie steigt und schäumt; den Schaum schiebt man fleissig mit dem Rührscheit zur Seite, man wehrt, um die Oberfläche zu erneuern und dadurch die Verdampfung zu befördern. Allmälig nimmt der feine Schaum und das Steigen ab, auf der Oberfläche bilden sich Platten, die sich übereinander schieben, das Blättern tritt ein und zugleich das eigenthümliche Geräusch beim Kochen: die Seife spricht. Wenn man sich durch eine herausgenommene Probe überzeugt hat, dass die Seife beim Erkalten klar bleibt, lässt man einige Zeit im Kessel abkühlen und schöpft dann in die Verpackungstonnen.

In Russland wird, nach Kurrer, die ganze Menge des Oels mit etwa der Hälfte einer Kalilauge von 10^0 B., welche zur vollständigen Verseifung nöthig ist, und $^3/_4$ des Kalis als ätzendes $^1/_4$ als kohlensaures enthält, im Kessel zum Sieden gebracht und der Rest der Lauge ganz allmälig in dünnem Strahle zufliessen gelassen, so dass das Sieden der Masse dadurch nicht leidet. Aus 100 Pfund gutem Oel pflegt man mit 36 Pfund guter Potasche 230, aus Südseethran bis 250 Pfund Schmierseife von genügender Consistenz mit circa 50 Proc. Wassergehalt zu gewinnen.

Hanföl giebt eine schön grün gefärbte Seife (daher „grüne Seife"), die anderen Oele gelbe. Da nun die grüne Färbung beliebt, pflegt man durch Zusatz von Indig, welcher aus seiner Lösung in Schwefelsäure durch Kalk gefällt worden ist, die grüne Farbe nachzuahmen. Auch mit Eisenvitriol- und Galläpfelabsud erzeugt man eine grünschwarze Färbung („schwarze Seife").

Gentele[1]) hat gezeigt, dass man eine wasserhaltigere Schmierseife von richtiger Consistenz darstellen kann, wenn man eine gemischte Kali-Natronseife bereitet, und zwar so, dass man 2 Thle. des Oeles durch Natron und 3 Thle. durch Kali verseift. Das beste Resultat erhielt er bei Anwendung von 1420 Pfund 73procentiger Potasche, 970 Pfund reiner krystallisirter Soda, wonach sich deren Sättigungscapacität wie 2,2 zu 1 verhielt; er verseifte damit 3753 Pfund dem Volumen nach (= 1876 Liter) Hanföl nebst 40 Pfund Talg und 102 Pfund (= 51 Liter) Oelsäure, und erhielt 9720 Pfund guter Schmierseife.

Die Soda darf nur geringe Mengen von Kochsalz enthalten, weil sonst keine klare Seife erhalten wird. Die Potasche, wie sie in Deutschland aus Rübenmelasse gewonnen zu werden pflegt, enthält oft zu viel Soda und Kochsalz, als dass sie zum Sieden von Schmierseife benutzbar wäre. Der Zusatz von Soda ist für den Seifensieder vortheilhaft wegen des niedrigen Preises dieses Alkalis, und weil die Seife dadurch mehr Wasser bindet, ohne zu weich zu werden.

Ein Zusatz von Talg veranlasst bei längerem Stehen und einer Temperatur, welche 9° bis 15° C. nicht übersteigt, krystallinische Ausscheidungen von stearinsaurem Alkali. Solche Körner, welche zum Theil auch aus schwefelsaurem Kali zu bestehen scheinen, werden als ein Beweis der Güte der Schmierseife betrachtet. Die Seifensieder haben mancherlei zum Theil sehr verwerfliche Mittel angewendet, um sie künstlich zu erzeugen. So setzen manche Stärkmehl, andere die Grieben von feinzerschnittenem Talg zu, andere wenden zu Pulver zerfallenen Kalk an, was offenbar Verlust an Alkaliseife bedingt durch Bildung von unwirksamer Kalkseife.

Toilettenseifen. Die Toilettenseifen sind mit reinen Materialien gearbeitete Seifen, denen hauptsächlich durch ätherische Oele ein angenehmer Geruch ertheilt worden ist. Heutzutage findet das Cocosöl, welches durch Behandlung mit starker Natronlauge so leicht sehr schön aussehende Seifen liefert, eine starke Verwendung. Da man kein Mittel kennt, seinen widerlichen Geruch zu zerstören, derselbe aber sehr viel weniger merklich ist, wenn man ebensoviel Talg zur Seife verwendet, solche Seifen auch sehr gut schäumen und sich leicht lösen, so entsprechen sie in diesen Beziehungen den Anforderungen. Der nicht leicht zu vermeidende Ueberschuss an Alkali in den häufig verwendeten kaltbereiteten Seifen hat den Nachtheil, dass er wesentlich die Veränderung und das Verschwinden des Aromas der zugesetzten ätherischen Oele veranlasst. Ist nicht alles Fett verseift, so schäumen die Seifen schlecht, ist viel fremde Salze enthaltende Soda oder auch nur ein grosser Ueberschuss derselben verwandt, so finden starke Ausblühungen der Salze beim Liegen der Seife statt, sie selbst und die Einwickelungspapiere verlieren alles Ansehen. Nur viel Erfahrung und Verarbeitung stets gleicher reiner Materialien macht es möglich, durch diese directe Bereitungsweise wirklich lobenswerthe Producte zu erzielen.

Früher führte man entweder die Parfümirung und Färbung der fertigen geruchlosen Kernseife aus, indem man die Seife mit einem eignen Instrumente in feine Blätter hobelte, und diese unter fleissigem Rühren in einem Kessel auf dem Feuer erweichte und schmolz, wobei meistens durch Zusatz von etwas Wasser ein gelindes Schleifen der Seife vorgenommen wurde, dann aber Farbe und ätherisches Oel vor dem Ein-

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXVII, S. 369.

füllen in die Form zugesetzt wurde, oder man benutzte die Methode der kalten Parfümirung, welche darin besteht, dass die gehobelte Seife mit den Farb- und Riechstoffen durch Walzen geknetet und vollständig gemengt und sofort geformt wird. Struve[1]) in Leipzig hat eine hierzu geeignete Maschine, um diese gestossen oder pilirt genannten Seifen zu verfertigen, angegeben.

Zum Färben wird für Blau Ultramarin, für Roth Zinnober, für Braun in Alkali gelöster gebrannter Zucker angewandt. Durch Zusatz von etwas Weinstein zu Seife, welche mit Bittermandelöl parfümirt worden ist, soll diese pfirsichfarben (*Peach-blossom-soap*[2]) werden.

Zum Parfümiren dienen hauptsächlich ätherische Oele, Rosenöl, Zimmtöl, Nelkenöl, Kümmelöl, Bittermandelöl, und statt dessen in neuester Zeit Nitrobenzol (s. d. Art.).

Das Marmoriren der Toiletteseifen geschieht stets indem man abwechselnd Schichten farbloser und homogen gefärbter Seife in die Form bringt und dann durch geeignetes Rühren mit einem Stabe die Marmorstreifen erzielt. Zusatz von Glycerin[3]) soll sehr geschmeidige, gut lösliche Seifen liefern. Durch Einverleibung von Stärkmehl[4]), 10 bis 30 Proc., benimmt man den zu Kugeln geformten Seifen die Sprödigkeit und die Neigung zu reissen. Unter dem Namen Mandelseife sind solche stärkehaltigen Seifen in neuerer Zeit beliebt geworden. Auch den Zusatz des Schleims von isländischer Flechte[5]) und von Eibischwurzel (*Savon de guimauve*) hat man empfohlen.

Eine vorzügliche sogenannte italienische Rasirseife wird, nach Faisst[6]), erhalten, wenn man Hammeltalg mit 12 Proc. Kalkhydrat verseift, die Fettsäure mit Schwefelsäure abscheidet und jene durch 30 Proc. 90grädiger Potasche verseift.

Die leichte Schaumseife bildet sich, wenn Oelseife, nicht Talgseife, mit $^1/_3$ bis $^1/_8$ Wasser geschmolzen und mit einem Rührapparat solange gequirlt wird, bis sie mehr als das doppelte Volumen angenommen, dann sofort in die Formen geschöpft wird.

Die Transparentseifen erhält man durch Lösen von getrockneter Talgseife in der Wärme in ihrem gleichen Gewicht Alkohol. Die helle Flüssigkeit giesst man in Formen, worin sie erstarrt. Erst nach einigen Wochen pflegt die Seife genügend fest und hart zu sein. Man färbt dieselbe durch Curcumatinctur gelb, durch Zusatz alkoholischer Alkanna- und Cochenillelösung roth.

Unter dem Namen Rosenseife pflegt eine aus 2 Thln. Talg und 1 Thl. Oelseife mit Rosen- und Nelkenöl parfümirte, durch Zinnober rothgefärbte Seife verkauft zu werden. 12 Loth Zinnober, 2 Loth 3 Quent Rosenöl, 1 Loth Nelken- und Zimmtöl und 2 Loth Bergamottöl auf 25 Pfund Seife.

Windsorseife war ursprünglich eine gute mit wenig Kümmel- und Lavendelöl schwach parfümirte Seife. Jetzt ist diese früher sehr geschätzte *genuine Windsor-soap* wenig mehr gesucht, und man findet sehr verschiedene Fabrikate unter diesem Namen. Zur Bereitung der Windsorseife hat Weise[7]) folgende Vorschrift gegeben. 40 Pfund

[1]) Hirzel's Toilettenchem. 1857, S. 298. — [2]) Wagner's, Lehrb. d. Technolog. 1859, Bd. II, S. 447. — [3]) Perrin, Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXIX, S. 230. — [4]) Pohl, Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXIII, S. 327. — [5]) Dingl. polyt. Journ. Bd. III, S. 398. — [6]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXV, S. 158. — [7]) Böttger's Notizbl. 1854, Nr. 24; Dingl. prakt. Journ. Bd. CXXXV, S. 237.

reiner Talg, 17 bis 20 Pfund Olivenöl werden unter Anwendung von reiner Natronlauge, anfänglich 10grädiger, späterem Zusatz von 15grädiger, zuletzt 20grädiger so gekocht und abgerichtet, dass man eine möglichst neutrale Kernseife erzielt, die man nach dem Aussalzen 6 bis 8 Stunden auf der Lauge im Kessel stehen lässt; man schöpft sie in flache Formen aus, drückt sie so lange, bis sich kein Fluss mehr zeigt, und rührt dann in die erhaltene Menge 20 Loth Kümmelöl, 12 Loth Bergamottöl, 6 Loth Lavendelöl, 6 Loth Thymianöl und 2 Loth spanisches Hopfenöl. Soll sie eine braune Farbe erhalten, so wird Zucker in einer kupfernen Pfanne bis zum starken Braunwerden erhitzt und der Seife zugemengt. Nach Waidele[1]) wendet man 70 Thle. Talg und 30 Thle. Olivenöl an und parfümirt 1000 Thle. der Seife mit 6 Thln. Kümmelöl, 12 Thln. Lavendelöl und eben so viel Rosmarinöl.

Die weisse Mandelschmierseife, *Crème d'amandes nacré*, erhält man, wenn Schweineschmalz in einer Porcellanschale auf dem Sandbade unter beständigem Rühren erwärmt wird, bis eine breiartige Masse entstanden. Dann giesst man auf je 10 Pfund Schweineschmalz $2^1/_2$ Pfund einer reinen kaustischen Sodalauge von 36° B. (1,34 specif. Gewicht) hinzu und rührt eine Stunde lang, dann giesst man noch eben so viel derselben Lauge hinzu, rührt gut um und überlässt das Gemisch bei 60° bis 70° C. vier Stunden der Ruhe. Die fest gewordene Seife stösst man in einem marmornen Mörser, bis sie das seidenglänzende Ansehen angenommen, und parfümirt dieselbe durch Zusatz von Bittermandelöl.

Die Rasirpulver bestehen aus getrockneter gepulverter, und dann parfümirter Seife.

Seifenessenzen sind Lösungen von Oelseifen in starkem Weingeist, die meist stark parfümirt sind.

Beimengungen. Man hat sich vielfach bemüht, aus einer gegebenen Menge Fett möglichst viel Seife darzustellen. Das einfachste ist eine sehr wasserreiche Seife zu verfertigen, und man hat es in dieser Kunst, die nachgerade das hauptsächlichste Streben der Seifensiederei geworden zu sein scheint, ausserordentlich weit zum Nachtheil der Consumenten gebracht; sie erlaubt nicht mehr den Werth einer Seife, ihren Gehalt an Wasser, dem Ansehen nach zu schätzen. Man hat aber auch nach anderen Zusätzen gesucht. Eine Menge von Vorschriften ist gegeben, um Leim und andere billige Abfälle der Seife einzuverleiben und dadurch ihre Masse zu vermehren, ohne dass sie aufhört fest zu sein. So hat Chaptal empfohlen, Wollabfälle in Kalilauge zu lösen und in dieser Flüssigkeit Fett zu verseifen; Andere ziehen mit Salzsäure die Knochenerde aus Knochen aus, lösen die rückständige Gallerte in Aetzlauge; noch Andere erwärmen die ganzen Knochen mit Aetzlauge und kochen die allmälig zu Pulver zergangenen Knochen sammt der Flüssigkeit mit Fett zusammen, um die sogenannte Liverpool-Armenseife, ein braunes Gemisch von Seife, Gallerte und Knochenmehl von dem abscheulichsten Geruch, aber reich an Wasser, zu fabriciren. Wieder Andere glaubten Gewinn aus der Anwendung von Stärke zu ziehen. Heutzutage, wo man in der Fabrikation der gefüllten Seifen es so weit gebracht hat, dass man mit Leichtigkeit 50 und bis zu 70 Procente Wasser für Seife verkauft, sind alle diese Kunststücke obsolet geworden.

---

[1]) Prechtel's Encyclop. Bd. XIV, S. 471.

In neuester Zeit hat man Aetznatronlauge aus Kryolith mit Kalk zu bereiten und mit der Thonerde haltigen Lauge Seife zu kochen empfohlen [1]). Es möchte meistens billiger zu stehen kommen, wenn man gutes Sodasalz zu demselben Zwecke benutzt.

Andere, wie Sheridan und Dunn, haben empfohlen, gemahlene Feuersteine mit ätzender Lauge zu kochen, und entweder nur die so erhaltene Flüssigkeit oder zugleich mit dieser das ungelöst gebliebene Pulver einer fertig gekochten Seife beizumengen. Man erhält auf diese Art nichts weiter als eine sehr alkalische gefüllte Seife. Wollte man mehr Kieselerde als Gallerte darin haben, so müsste man eine Wasserglaslösung zusetzen, was Gossaye [2]) vorgeschlagen hat, er mengt der Seife Wasserglaslösung von 1,45 specif. Gewicht zu. Nach Müller [3]) kann man jedoch nur der reinen Cocosölseife 24 Proc. kieselsaures Natron (Wasserglas) und 50 Proc Wasser beimischen, ohne ihre Härte zu vermindern. Talg- und Oelseifen werden leicht dadurch ausgesalzen. Nach demselben liefert Ricinusöl ein der Cocosölseife in jeder Beziehung sehr ähnliches Fabrikat.

Zu erwähnen sind noch eine Reihe von Gemischen mit Seifen, zum Theil wie die sogenannte Sand- und Bimssteinseifen (*Sandsoap* und *Savon-ponce*), aus mit Seife vor dem Erhärten zusammengerührtem feinem weissem Sand, 75 Proc. nach Karmarsch's Untersuchung, oder 20 bis 25 Proc. scharfem Bimsstein- oder Feuersteinpulver bestehend. Andere haben Pfeifenthon, gepulverten Speckstein, Walkererde empfohlen. Erstere Seifen befördern durch das scharfe eingemengte Pulver die Reibung beim Waschen sehr schmutziger Hände, die letztgenannten Seifen aber sollen mit Meerwasser gebraucht werden können.

Unter dem Namen Gallenseifen beschreibt Gaultier de Claubry [4]) ein Gemisch von Galle und Seife, welches wie erstere zum Fleckenausmachen zu benutzen, aber weit bequemer zu handhaben ist, weil es in fester Form sich leicht in erforderlichem Maasse auf das Zeug aufreiben lässt, während man von der flüssigen Galle leicht zu viel nimmt.

120 Gallenblasen von Ochsen werden geöffnet und ausgedrückt. Sie liefern etwa 35 Liter Galle. Aber die Galle pflegt so schnell in Fäulniss überzugehen und es finden sich darin schnell soviel Maden ein, dass sie gereinigt werden muss. Man vermischt deshalb 1000 Thle. Galle mit 7 Thln. Essigäther, dadurch verliert sie alsbald den schlechten Geruch, die Maden sterben und schwimmen obenauf, so dass man sie leicht entfernen kann. Die Galle verliert dadurch keine ihrer gesuchten Eigenschaften und widersteht sehr lange der Fäulniss.

Wenn man nun 2 Thle. Harz- oder Talgseife mit 1 Thl. gereinigter Galle versetzt im Wasserbade zergehen lässt und gut mischt, so erhält man die eigentliche Gallenseife. Auf gefärbten Zeugen, welche die Einwirkung von Seife nicht vertragen, darf sie natürlich nicht angewandt werden.

Versetzt man die gereinigte Galle nur mit etwas kaustischer Kalilauge und dampft im Wasserbade zur Pillenconsistenz ein, so erhält man ein bisweilen ebenfalls Gallenseife genanntes Product. Es greift aber die Stoffe, welche man mit Galle zu waschen für nöthig findet, in

---

[1]) Pogg. Annal. d. Phys. Bd. XCVI, S. 152; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXVII, S. 365; Bd. CXXXXI, S. 449. — [2]) Wagner's polyt. Jahresber. 1855. S. 81. — [3]) Dingl. polyt. Journ. Bd. XXXVIII, S. 306. — [4]) Bullet. de la Soc. d'Encour. Mai 1859, p. 268; Dingl. polyt. Journ. Bd. CLIV, S. 159.

der Regel zu sehr an. Gagnage's Vorschrift, die entleerten Gallenblasen in Salz zu conserviren, nachher durch Kochen mit kaustischer Lauge dieselben zu lösen und dies als Gallenseife zu benutzen, ist nur als eine Verfälschung zu bezeichnen. Eine andere Vorschrift für Gallenseife (für Seidenzeuge) lautet: In 2 Pfund Ochsengalle wird 1 Pfund gute Kernseife, die man fein geschabt hat, unter Erwärmen gelöst und so lange eingedickt, bis ein Tropfen der Masse beim Abkühlen sofort fest wird. In die noch warme Masse rührt man ein Gemenge aus 2 Loth Honig, 3 Loth Zucker, $1^1/_2$ Loth venetianischem Terpentin und 4 Loth Salmiakgeist. Die daraus geformten Kugeln trocknet man in gelinder Wärme. Dies Präparat wird auch häufig unter dem Namen Fleckseife oder Fleckkugeln verkauft. Eine einfachere Vorschrift lässt (für Cattune und Seidenstoffe) 1 Pfund Seife mit $^1/_2$ Pfund Ochsengalle und 3 Loth venetianischem Terpentin mischen. Fleckkugeln für Pech- und Oelflecken werden bereitet, indem man zu 16 Thln. weisser Seife 3 Thle. Potasche und 2 Thle. Wachholderöl mischt; schwarze Fleckkugeln für Essig- und Weinflecken, indem man 16 Thle. Seife mit 2 Thln. Terpentinöl und 1 Thle. Salmiakgeist vermischt und mit Kienruss die Masse schwarz färbt. Eine andere Fleckseife wird bereitet, indem man 16 Thle. Marseiller Seife schabt, mit Weingeist übergiesst und darin bei gelinder Wärme zerrührt, dann 8 Eidotter mischt, in denen man 2 Thle. Terpentinöl vertheilt hat. Tromsdorff empfiehlt diesem Gemisch soviel Magnesia zuzusetzen, dass eine steife Masse entsteht, aus der man Kugeln formen kann. Weitere Vorschriften zu Fleckkugeln sind: 16 Thle. venetianischer Seife, in Wasser zu Teig zerlassen, werden mit 1 Thle. gepulvertem weissem Vitriol und ebensoviel zerriebenem rothem Bolus, $^1/_3$ Thl. Kienruss und $^1/_2$ Thl. Salmiakgeist versetzt, um die braunen Fleckkugeln zu erhalten; die grünen bereitet man durch Vertheilen von 1 Thl. gestossenem Grünspan und ebensoviel Potasche in 16 Thln. weisser Seife. Die daraus geformten Kugeln trocknet man langsam.

Es sei hier noch die sogenannte Chlorseife (*Savon chloruré*) erwähnt, die, abgesehen von einigen ganz unvernünftigen Vorschriften, in der Art bereitet wird, dass fertiger Seife Javelle'sche Lauge eingerührt wird. Dieselbe wird nur sehr geringe bleichende Wirkungen haben können.

Bestandtheile der Seife. Nach Erwähnung so vieler Zusätze zur Seife, und nach dem stets wechselnden Wassergehalte derselben, leuchtet es ein, dass man vielfach versuchen musste, Seife auf eine leichte Weise auf ihren Gehalt an fetten Säuren, aber auch auf ihren Gehalt an freiem und gebundenem Alkali zu prüfen, und die etwaigen fremden Beimengungen dabei zu bestimmen, sofern dies erforderlich.

Gewöhnliche Kernseife des Handels enthält nun im Durchschnitt aus einer sehr grossen Zahl Analysen 23,1 bis 30,1 Wasser, 7,2 bis 8,2 Natron (NaO) und 62 bis 70 Fettsäuren, oder im wasserfreien Zustande durchschnittlich auf 10,4 Natron (NaO) 89,6 Fettsäuren.

In den meisten Fällen genügt die Kenntniss der Grösse des Wassergehaltes, und es reicht dazu aus, die Seife zu schaben und auf dem Wasserbade oder an einem warmen Ort zu trocknen; oder man trägt die Seife in eine kochende gesättigte Kochsalzlösung, welche ihr alles überflüssige Wasser entzieht und sie zu einer wasserarmen Masse zusammenzuballen veranlasst. Genaue Resultate erlangt man auf letztere Weise nicht, aber leicht durch Trocknen.

Heeren[1]) empfiehlt zur Bestimmung der Fettsäuren 5 Grm. der zu untersuchenden Seife zu schaben und abzuwiegen und in sechs Esslöffel voll Regenwasser in einer kleinen Porcellanschale in der Wärme aufzulösen, sodann etwa 30 Tropfen Salzsäure zuzufügen und zu erwärmen, bis die Fettsäure als klares Oel obenaufschwimmt. Man fügt nun auch 5 Grm. weisses Wachs hinzu und lässt, nachdem dieses mit den fetten Säuren zusammengeschmolzen ist, erkalten. Es ertheilt dieses dem Fette eine genügende Härte, um es nachher leicht aus der Porcellanschale herausheben, mit etwas Löschpapier abtrocknen und endlich auf einem tarirten Uhrglase schmelzen zu können, um die letzte Feuchtigkeit zu verjagen. Aus frischen guten Kernseifen erhält man nach dieser Methode 60 bis 70 Proc., aus gefüllten Seifen etwa 45 Proc., bisweilen noch viel weniger, bei schlechten Sorten kaum 20 Proc. fette Säuren. Kernseifen enthalten in der Regel etwa $1^1/_2$ Proc. fremde Salze und kaum Spuren von Glycerin, amorphe und gefüllte Seifen häufig 4 bis 5 Proc. fremder Salze und etwa $2^1/_2$ Proc. Glycerin.

Wenn man eine Seife genauer untersuchen will, um z. B. ihre Brauchbarkeit für Türkischrothfärberei zu erfahren, wo ein Ueberschuss von freiem Alkali sehr nachtheilig ist, so wiegt man 10 Grm. frischer Seife ab, lässt sie feingeschabt an der Luft liegen, bis alles etwa vorhandene kaustische Alkali Kohlensäure aufgenommen hat, dann trocknet man sie auf dem Wasserbade, bis kein Gewichtsverlust mehr stattfindet, und findet so sehr annähernd den Wassergehalt. Die trockene Seife löst man in starkem Alkohol. Man giesst die alkoholische Seifenlösung von den abgesetzten unlöslichen Salzen, dem freien kohlensauren und schwefelsauren Natron und Kali und Chlornatrium ab, spült diese nochmals mit etwas Alkohol ab, verdampft die alkoholische Seifenlösung, zersetzt dieselbe unter Zufügung von Wasser und Salzsäure, fügt Wachs hinzu, lässt erstarren und wiegt die fetten Säuren. Die darunter stehende wässerige Lösung giebt beim Abdampfen zur Trockne die mit dem Fett verbunden gewesene Menge von Alkali als Chlorverbindung. Sollte man es mit gemischter Natron- und Kaliseife zu thun haben, so müssen diese auf gewöhnlichem analytischen Wege getrennt werden.

Den Rückstand bei der Lösung der Seife in Alkohol trocknet man, er entspricht der Menge des kohlensauren Alkalis, der fremden Salze und etwa eingemengten Körpern, Schwefeleisen, Eisenoxyd, Stärke u. s. f. Man löst denselben in Wasser welches die unlöslichen Substanzen zurücklässt, die man auf einem tarirten Filter sammeln, trocknen und wiegen kann; endlich mag es mitunter passend erscheinen, auch diesen Rückstand noch zu glühen. Die wässerige Lösung enthält das kohlensaure Alkali, dessen Betrag man durch Zutröpfeln von titrirter Schwefelsäure ermittelt. Den Betrag der mit in Lösung übergegangenen schwefelsauren Alkalien und des Kochsalzes erfährt man, wenn man von dem Gewicht des Rückstandes der alkoholischen Lösung das Gewicht der auch in Wasser unlöslichen Substanzen und zugleich das der gefundenen kohlensauren Alkalien abzieht. Wünscht man eine Ansicht darüber zu erhalten, welche Art von Fett zu der Seifenbereitung verwandt worden sein könnte, so zerlegt man 10 Grm. frischer Seife mit sehr verdünnter Schwefelsäure und untersucht den Schmelz-

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXVII, S. 313.

punkt der ausgeschiedenen fetten Säuren. Nach Stöckhardt [1]) erstarren die auf diese Weise erhaltenen Fettsäuren:

aus reiner Talgseife	bei 44^0	bis 45^0	C.
„ reiner Palmölseife	„ 38	„ 39	„
„ 1 Thl. Talg- und $^1/_3$ Thl. Cocosöl	„ 32	„ 33	„
„ 1 „ „ „ $^1/_2$ „ „	„ 29	„ 30	„
„ 1 „ „ „ 1 „ „	„ 27	„ 28	„
„ 1 „ Palm- „ $^1/_2$ „ „	„ 27	„ 28	„
„ reiner Cocosölseife	„ 23	„ 24	„

Ferner sättigen nach ihm:

100 Thle. fette Säuren aus reiner Talgseife	12 Thle.	Natron
100 Thle. „ „ aus Palmölseife . .	13 Thle.	„
100 Thle. „ „ aus Cocosölseife . .	14 Thle.	„

Er fand dass man in Kernseifen durchschnittlich 2,3 Thle. freies kohlensaures Natron, entsprechend 1,3 Thln. reinen Natron (Na O), in gefüllten oder amorphen Seifen 4,7 Thle. kohlensaures, entsprechend 2,7 Thln. Natron auf je 100 Thle. fette Säuren anzutreffen pflegt.

Will man sich auch noch überzeugen, ob und wieviel Fett im ungebundenen Zustand in der Seife vorhanden ist, wieviel sich der Verseifung entzogen hat, so empfiehlt Dumas, die Seife durch verdünnte Schwefelsäure zu zersetzen, die abgeschiedene fette Substanz mit Barytwasser zu behandeln und die gebildete Barytseife mit Weingeist zu extrahiren, der nur das unverseifte Fett löst.

Da nun aber weder das freie Alkali noch das unverseifte Fett in grosser Menge vorhanden zu sein pflegen, beide aus betrüglicher Absicht kaum zugesetzt werden können, freies Fett sich schon dadurch zeigt, dass keine klare Seifenlösung mit solcher Seife erhalten werden kann, die Menge des freien Alkalis sich beurtheilen lässt nach der Menge von Weinstein, welche man einer kochenden Lösung von Seife zusetzen kann, ehe durch Zersetzung von Seife eine Trübung der Flüssigkeit entsteht, so empfiehlt Bolley [2]), 1 Grm. Seife in ein kleines, höchstens eine Unze fassendes Becherglas zu bringen, dieselbe mit etwas Aether zu übergiessen, dann Essigsäure zuzufügen. Es bilden sich rasch zwei Schichten: die obere ätherische enthält die ausgeschiedenen fetten Säuren (und das Harz), die untere wässerige die Alkalien an Essigsäure gebunden, die fremden Salze und die absichtlichen Zusätze. Die meisten der letzteren finden sich als Bodensatz oder schwimmen, wie Stärkmehl. Man beginnt nun mit der Vorsicht, dass die schweren Körper in dem Becherglase liegen bleiben, beide Flüssigkeiten durch den Trichter *a* in die Pipette Fig. 66 zu giessen, wo sie sich wieder über einander lagern. Man spült das Becherglas mit Aether und Wasser nach und lässt durch Einblasen in *a* oder Neigung der Pipette die wässerige Lösung in eine kleine Platinschale ablaufen, in der man sie auf dem Wasserbade zur Trockne abdampfen kann, wenn man aufgelöste organische Stoffe darin vermuthet. Den Rückstand glüht man und prüft ihn auf vorhandenes Kochsalz oder Glaubersalz, oder man neutralisirt ihn sofort mit Salzsäure und zieht den Rückstand als Chlorkalium und Natrium in Rechnung, wobei 58,5 Thle. Rückstand = 31 Thln. Natron (Na O), und 74,5 Thle. Chlor-

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. XCVIII, S. 395. — [2]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXV, S. 387.

kalium als 47 Thle. Kali (KO) zu berechnen sind. Damit man die wässerige Lösung vollständig aus der Pipette in die Schale bringe, ist es nöthig, mindestens zweimal etwas reines Wasser durch *a* einzugiessen und durch *b* in die Abdampfschale zuzufügen und mit einzudampfen. Die ätherische Lösung giesst man in das gereinigte und tarirte kleine Becherglas zurück, spült die Pipette mit einem Gemisch von absolutem Alkohol und Aether nach und verdampft auf dem Wasserbade äusserst leicht die sehr flüchtigen Lösungsmittel der fetten Säuren und des Harzes.

Fig. 66.



Müller[1]) empfiehlt folgendes Verfahren: 2 bis 3 Grm. Seife werden in einem etwa 150 CCm. enthaltenden Becherglase mit Wasser übergossen, in der Wärme gelöst, mit einer 3- bis 4fach grösseren Menge titrirter verdünnter Schwefelsäure versetzt und bis zur Ausscheidung der fetten Säuren als klares Oel erwärmt, dann erkalten gelassen. Unterdessen hat man ein kleines Filter getrocknet und gewogen, dann befeuchtet man es, giesst die wässerige Flüssigkeit durch und wäscht das Filter mit kaltem Wasser nach. Hierin bestimmt man mittelst titrirter alkalischer Lösung, reinem kaustischen Natron oder, wenn man die Salzlösung nicht weiter untersuchen will, mit titrirter Zuckerkalklösung die freigebliebene Schwefelsäure, wodurch sich der von den Alkalien der Seife gebundene Theil ergiebt.

Das Filter mit seinem Gehalt an fetten Säuren setzt man auf die Mündung eines kleinen tarirten Becherglases; beim Erwärmen filtrirt das meiste Fett und verdampft das wenige Wasser leicht. Das Mehrgewicht des Glases nach Abzug des Filters ergiebt das Gewicht der fetten Säuren; wenn sich im Filter aber nennenswerthe Mengen fester Substanz finden, so glüht man es und ermittelt das Gewicht des Rückstandes.

Offenbar wäre es zweckmässig, nach Heeren's Methode, durch Wachszusatz das Fett ohne Filter zu scheiden und wo nöthig die festen unlöslichen Bestandtheile allein auf dem Filter zu sammeln. Wendet man ferner statt titrirter Schwefelsäure, titrirte Oxalsäurelösung an, so kann man, wie Bolley, auch auf Chlor und Schwefelsäuregehalt die wässerige Lösung untersuchen, am besten, indem man sie in zwei gleiche Hälften theilt, in der einen den freien Säuregehalt, in der anderen nach Eindampfen und Glühen den Kohlensäure- und Chlorgehalt bestimmt.

Enthält die Seife freies kaustisches Alkali, so bleibt dies beim Fällen der gelösten Seife mit Chlorbarium in Lösung, und lässt sich hier erkennen. Beigemengtes kohlensaures Natron bleibt beim Lösen der getrockneten Seife in ganz starkem Alkohol zurück. Zur Bestimmung des Natrons in der Seife erhitzt man etwa 5 Grm. mit überschüssiger titrirter Schwefelsäure, lässt die Fettsäuren sich abscheiden nud bestimmt dann durch Zurücktitriren mit kaustischem Natron die Menge der überschüssig zugesetzten Säure; die Differenz giebt dann die zur Neutralisation des Natrons der Seife verwendete Säure und daraus die Menge des Natrons selbst.

Die Seifenindustrie, wie sie sich jetzt entwickelt hat, zuerst namentlich in fast unglaublicher Ausdehnung in England, ist seit der Anwen-

[1]) Polyt. Centralbl. 1852, S. 913; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXVII, S. 357.

dung der künstlichen Soda, deren Verbrauch zu einem wesentlichen Theile von diesem Gewerbe abhängt, eins der wichtigsten Glieder der gesammten chemischen Industrie geworden. Erst in der Mitte des 17. Jahrhunderts wurden Marseille, Toulon und Lyon bedeutend in der Seifenfabrikation. In Marseille erzeugte man zwar schon vor 2000 Jahren Seife, aber erst seit 1808, nach Entdeckung der künstlichen Sodaerzeugung durch Leblanc, ist die dortige Seifenfabrikation allmälig zu enormer Ausdehnung gestiegen und werden jetzt neben 250000 Ctr. Olivenöl 200000 Ctr. Oel aus Lein-, Ravison-, Sesam- und Baumwollensamen dort alljährlich verbraucht [1]. 1829 erzeugte man 800000 Ctr. Seife in 32 Fabriken; 1850 in 48 Fabriken 1000000 Ctr., in neuester Zeit 1200000 Ctr. im Werth von $13^1/_2$ Million Thaler [2]. In England soll jährlich an $1^1/_2$ Million Centr. Talg, 100000 Cocosnussöl und 500000 Centr. Palmöl zu Seife versotten werden.

Anwendung. Die Wirkung der Seife beim Waschen beruht zum Theil auf ihrer Zersetzung durch viel Wasser (s. Seite 754). Das freiwerdende verdünnte Aetzkali oder Natron wirkt lösend auf vorhandenes Fett und Schmutz, ohne die Gewebe oder die Haut so stark anzugreifen, als eine Lösung von reinem Alkali. Es scheint, dass die ausgeschiedenen sauren Salze der fetten Säuren einen gewissen Schutz bieten. Zugleich sind diese selbst von Nutzen für die Reinigung, indem sich viele Substanzen, namentlich aber die Fette, emulsionsartig darin suspendiren, durch Wasser genetzt und abgespült werden können. Ein fernerer Vortheil bei ihrer Anwendung besteht in der Form, welche gestattet, jede beliebige kleine Menge zu verwenden und durch Aufseifen zuerst nur die Reibung und die emulsionsartige Lösung des Schmutzes in Anwendung zu bringen. Sobald mehr Wasser zutritt, wird Alkali frei und äussert seine Wirkung, wird aber auch sofort durch das viele Wasser so verdünnt, dass es nicht zerstörend wirken kann.

Die mechanische Wirkung der Reibung sucht man nicht selten durch Anwendung von Bürsten, welche man einseift, oder durch Schlagen mit Holzhämmern, oder indem man die Gewebe in Fässern mit Holzkugeln umlaufen lässt, oder durch Unterlegen von mit Zink bekleideten gefurchten Brettern zu ersetzen, aber natürlich mit mehr oder minder nachtheiliger Beschädigung der Gewebe, durch die stärkere mechanische Einwirkung.

Die rein chemische Leistung der Seife kann durch freies Aetzkali billiger erzielt werden, aber aus den oben berührten Gründen nicht mit der gleichen Sicherheit für die Schonung der Gewebe und nicht ebenso wirksam bei gleicher Verdünnung, weil man dieselben sogleich mit einer vorher ganz verdünnten Lösung behandeln muss, und nicht die im Augenblick der Zersetzung der Seife durch Wasser sich abscheidende concentrirtere Alkalilösung anwenden kann. Man sucht deshalb die Seife durch concentrirtere Lösung von kohlensaurem Alkali, welche nicht ätzend und nicht so zerstörend wirkt, dabei am allerwohlfeilsten ist, zu ersetzen. Aber dieselbe löst das Fett, die eiweisshaltigen Stoffe, überhaupt den Schmutz nicht so leicht, wie kaustische Lauge. Dennoch findet sie heut zu Tage viel Anwendung, nicht nur zum Reinigen gröberer Stoffe, Holz, z. B. Fussböden, Treppen u. s. w., sondern auch in der Dampf-

---

[1]) Mohl, Dingler's polyt. Journ. Bd. LIX, S. 78. — [2]) Berlin. amtlicher Ber. über d. Pariser Ausstell. 1855; Wagner, Jahresber. d. chem. Techn. Bd. II, S. 141.

wäsche für feinere Gewebe, wobei nur darauf zu achten, dass kein Theil der Gewebe trockenem Dampf ausgesetzt werde, indem dann die Sodalösung bis zu einer nachtheiligen Concentration verdampft. Eine nachtheilige Wirkung des kohlensauren Alkalis wird auch eintreten, wenn die Gewebe vorher mit Berlinerblau gebläut waren, weil dieses dann zersetzt wird unter Zurücklassung von Eisenoxyd, welches von der Faser aufgenommen wird, und sie gelb färbt.

Man hat in den letzten Jahren auch versucht Wasserglas statt Seife zum Waschen anzuwenden; die Berichte über derartige Versuche sind meistens ungünstig.

Der grösste Uebelstand bei Anwendung der Seife liegt in dem Gehalt des meistens am bequemsten zu Gebote stehenden Wassers an Gyps und anderen Kalksalzen. Hier findet dann eine Zersetzung der Seife in der Art statt, dass sich unlösliche Kalkseife und ein unwirksames Alkalisalz, schwefelsaures Natron z. B., bildet; es kann hier dann keine lösende Einwirkung der Seife stattfinden; die Kalkseife schlägt sich überdies in den Geweben nieder, welcher Niederschlag bald sehr gelb wird und geradezu als ein sehr übler Schmutz betrachtet werden muss, der nur sehr schwer wieder zu entfernen ist, da er fast nur der mechanischen Behandlung weicht. Sobald man daher nicht im Stande ist, sich möglichst kalkfreies sogenanntes weiches Wasser zu verschaffen, thut man sehr wohl, die zum Waschen und ersten Spülen erforderliche Menge unter Zusatz einer passenden Menge Soda zum Kochen zu erhitzen, absetzen zu lassen und hell von dem Niederschlage abzuziehen. Diese Reinigung des harten Wassers durch Soda vor dem Zusammenbringen mit Seife bedingt eine wesentliche Ersparniss, wie ein Beispiel leicht zeigt; enthält das Wasser in 100000 Thln. 30 Thle. Kalk (CaO), und es enthält zuweilen doppelt und dreimal so viel (vergl. Wasser, Härte desselben), so sind auf 100000 Liter Wasser etwa 57 Kilogr. reine oder 63 Kilogr. 90grädige Soda erforderlich, um es weich zu machen. Wendet man keine Soda an, so wird das Wasser zuerst ungefähr 145 Kilogr. Seife (mit 8 Proc. Natron) zersetzen und unwirksam machen; der Preis der angegebenen Mengen von Soda und Seife wird sich etwa wie 1 : 16 verhalten.

Die Anwendung von Walkererde oder Bolus, oder von einem Gemisch aus Pfeifenerde, feinem Sand und Soda statt Seife kann man als einen Versuch mit Surrogaten betrachten, von denen die ersteren nur die mechanische Wirkung, letztere die ganze Leistung der Seife ersetzen sollen, jedoch keineswegs genügen. *V.*

Seife, alicantische, s. Seife, spanische.

Seife, amorphe, nennt Stöckhardt[1]) (im Gegensatz zur Kernseife) die durch Verseifen von Fetten, namentlich Cocusnussöl, mit concentrirten Laugen ohne Aussalzen erhaltenen unreinen Seifen, die sowohl Glycerin als die Unreinigkeiten der Soda eingemengt enthalten, und meistens viel wasserreicher sind als die Kernseifen. *Fe.*

Seife, Bécoeur's, oder sogenannte Arsenikseife, ein Gemenge von Seife mit arsenigsaurem Kali, Camphor u. dergl., welche namentlich zum Ausstreichen von Thierbälgen benutzt wird, um sie gegen Zerstörung durch Insecten zu schützen. Eine gewöhnliche Vor-

[1]) Dingler's polyt. Journ. Bd. XCVIII, S. 299 u. 386.

schrift ist: 100 Seife, 100 arsenige Säure, 36 Potasche, 12 Kalk, 15 Camphor; die geschabte Seife wird mit wenig Wasser in der Wärme gelöst, dem Seifenleim die Potasche und der Kalk, und dann der Arsenik zugesetzt, worauf nach dem Erkalten der Camphor eingerührt wird. *Fe.*

Seife, conservirende; oder Arsenikseife, s. Seife, Bécoeur's.

Seife, durchscheinende oder transparente, s. unter Seife.

Seife, französische, heisst die Oelseife, weil die Fabrikation seit alten Zeiten in Marseille zu Hause ist.

Seife, grüne, s. Schmierseife unter Seife S. 167.

Seife, harte, oder Natronseife s. S. 753.

Seife, Marine-. *Marine soap.* Unter diesem Namen ist in England eine sehr wasserreiche Cocosnussölseife empfohlen, weil sie sich auch zum Waschen im Meerwasser eignet, wozu gute Talgseife nicht brauchbar ist, weil sie sich nicht darin löst. *Fe.*

Seife, marmorirte, s. Seife S. 762.

Seife, medicinische, *Sapo medicatus*, *S. medicinalis*, ist ein pharmaceutisches Product, zu dessen Bereitung von den Pharmakopöen verschiedener Länder verschiedene Vorschriften gegeben werden.

Nach der Württemberger Pharmakopöe werden 2 Thle. Provencer-Oel mit einem Theile frisch bereiteter Aetznatronlauge (von 1,33 specif. Gewicht, 43° Beck) in einer Porcellanschale unter anhaltendem Umrühren so lange der Wärme des Wasserbades ausgesetzt, bis die Masse ganz gleichförmig erscheint und dick zu werden anfängt. Man bringt sie dann in Papierkapseln, lässt sie an einem mässig warmen Orte fest werden, zerschneidet sie in würfelförmige Stückchen und trocknet sie in gelinder Wärme vollständig aus.

Eine hiermit fast ganz übereinstimmende Vorschrift findet sich in Geiger's Handbuch der Pharmacie, Bd. II, S. 1017.

Die Hannoversche Pharmakopöe verfährt wie folgt: 1 Pfund kohlensaures Natron wird in 8 Pfund destillirtem Wasser gelöst, die Lösung in ein verschliessbares Glasgefäss gethan und in demselben mit 4 Unzen zuvor gelöschtem Aetzkalk gemischt. Wenn die Lauge nach öfterem Umschütteln sich ätzend erweist, so schüttet man 5 Pfund derselben in ein weitmündiges Glasgefäss, fügt 1 Pfund Provenceröl hinzu und digerirt das Gemisch, welches öfters geschüttelt werden muss, einige Tage, bis ein gleichmässiger Brei entstanden ist. Diesen bringt man in einer Porcellanschale auf das Sandbad, lässt drei Stunden lang kochen und trocknet endlich das Ganze völlig ein.

Die Preussische Pharmakopöe giebt folgende Vorschrift: Man schmilzt frisches Schweineschmalz und Provenceröl, von jedem 1 Pfund, in einer Porcellanschale zusammen und fügt allmälig 14 Unzen frisch bereitete Aetznatronlauge von 1,33 specif. Gewicht hinzu. Das Gemenge wird 3 bis 4 Stunden im Dampfbade bei 40° bis 50° C. erhitzt, mittlerweile öfters umgerührt und allmälig mit 4 bis 6 Unzen destillirtem Wasser gemischt. Wenn die Masse anfängt zu erhärten,

stellt man sie mit dem Gefässe einige Tage an einen mässig warmen Ort, bis die Seife völlig hart erscheint, schneidet dieselbe in kleine Stücke und löst diese im Dampfbade in der doppelten Menge destillirtem Wasser auf, fügt 3 Unzen Aetznatronlauge hinzu und digerirt weiter im Dampfbade 3 bis 4 Stunden lang unter öfterem Umrühren. Alsdann fügt man eine filtrirte Lösung von 6 Unzen Kochsalz in 18 Unzen destillirtem Wasser hinzu und steigert die Hitze unter fortgesetztem Rühren bis auf 90° bis 100° C., damit die Seife sich vollkommen scheide. Nach dem Erkalten wird sie von der darunter befindlichen Lauge abgenommen, mit destillirtem Wasser gewaschen, zwischen Leinwand mit Vorsicht tüchtig gepresst und an einem warmen Orte vollends getrocknet.

Statt des Olivenöls ist früher öfters Mandelöl genommen, was jedoch das Präparat nur vertheuert, ohne seine arzneiliche Wirksamkeit zu erhöhen oder zu verbessern. Durch den Zusatz von Schmalz zum Oel bezweckt die Preussische Pharmakopöe eine härtere Seife zu erzielen.

Es ist zweckmässig, das Verseifen zu beschleunigen, damit die Aetzlauge nicht mittlererweile wieder Kohlensäure absorbirt und dadurch theilweise zur Saponification unbrauchbar wird. Mohr hält mit Recht für unnöthig eine Lauge von 1,33 specif. Gewicht anzuwenden, und nachher mit Wasser zu verdünnen; er schlägt daher vor eine schwächere Lauge von 1,18 zu nehmen, von welcher man etwa ebensoviel zu nehmen habe als vom Fett. Man kocht das Gemenge auf freiem Feuer, bis eine durchsichtige zähe leimartige Masse, der sogenannte Seifenleim, entstanden ist, welchen man nun sofort aussalzen, d. h. durch Zusatz von Kochsalz die Seife aus der wässerigen Lösung abscheiden kann, und so in viel kürzerer Zeit, einigen Stunden, die Operation beenden. Es bleiben in der wässerigen Flüssigkeit das überschüssige Natron, das Glycerin und das Kochsalz mit etwa vorhandenen fremden Salzen gelöst (Mohr). Durch das nochmalige Auflösen der Seife nach der Preussischen Pharmakopöe und Erwärmen mit Aetzlauge bezweckt man eine völlige Verseifung des Fetts, wenn ja einzelne Theile desselben sich ihr noch entzogen hätten.

Was den Vorgang bei Bereitung der medicinischen Seife betrifft, so muss dieserhalb auf den Artikel Seife (S. 749) verwiesen werden, nur sei hier bemerkt, dass ein wesentlicher Unterschied zwischen der Vorschrift der Württembergischen und Hannoverschen Pharmakopöe einerseits und der Preussischen andererseits stattfindet, sofern nämlich jene das Glycerin in der Seife lassen, diese aber dasselbe durch das Vermischen der Seifenlauge mit Kochsalz und nachheriges Waschen und Pressen entfernt (S. 754). Es steht natürlich bei den Aerzten, zu entscheiden, welchen Einfluss dies auf die arzneiliche Wirksamkeit der Seife hat.

Die medicinische Seife stellt im frischen feuchten Zustande eine gelbliche, feste, knetbare Masse dar, die aber in warmer Luft nach und nach weiss und hornartig durchscheinend wird, so dass sie sich pulvern lässt. Bleibt sie weich, so ist dies ein Zeichen, dass das Fett nicht gehörig verseift war. In diesem Falle wird sie leicht ranzig, nimmt statt des eigenthümlichen milden Seifengeruchs einen unangenehmen Geruch an und färbt sich bräunlich. Eine richtig beschaffene Seife löst sich ohne Rückstand in Wasser und Weingeist. Sie soll möglichst wenig freies Alkali enthalten und nur schwach alkalisch schmecken. Abgesehen davon, dass jede Alkaliseife eine alkalische Reaction zeigt,

wird man nach den gegebenen Vorschriften der Württemberger und besonders der Hannoverschen Pharmakopöe nicht erwarten dürfen, dass alles freie Alkali entfernt worden sei. Ist die Menge desselben bedeutend, so efflorescirt es häufig als kohlensaures Salz auf der Oberfläche der Seife.

Es sind noch verschiedene Seife enthaltende Gemenge officinell, die hier als Anhang erwähnt werden sollen.

Die nach der preussischen Pharmakopöe bereitete Guajacseife ist eine grünlichbraune Masse, die man erhält, wenn man 8 Thle. Aetzkalilauge von 1,34 specif. Gewicht mit 16 Thln. Wasser verdünnt und darin 6 Thle. Guajacharz oder überhaupt soviel als die Lauge beim Erwärmen zu lösen vermag auflöst, dann filtrirt und vorsichtig bis zu Pillenmassenconsistenz abdampft. Die Jalappenseife ist nur eine Mischung von Jalappenharz mit medicinischer Seife, welches man erhält, wenn man 2 Thle. Harz und ebensoviel Seife mit 4 Thln. Weingeist digerirt und die erhaltene Lösung soweit abdampft, dass nur noch $4^1/_2$ Thle. Gewicht zurückbleiben. Terpentinseife nennt die Pharmakopöe ein Gemisch von gleichen Theilen weissen Seifenpulvers und Terpentinöls, dem man $^1/_{16}$ seines Gewichtes feingepulvertes kohlensaures Kali zumischt. Die früher gebräuchliche *Sapo Starkeyanus*[1]) bestand nur aus Terpentin, Terpentinöl und kohlensaurem Kali. Ueber Seife zu Opodeldoc s. d. Art. Bd. V, S. 723. Spiessglanzseife (*Sapo stibiatus vel antimoniatus*) ist ein Gemenge von in Alkali gelöstem Goldschwefel mit medicinischer Seife, welches man erhält, indem man 1 Thl. Schwefelantimonnatrium in 6 Thln. Wasser löst, $1^1/_2$ Thl. medicinische Seife zumischt und die Masse zu Pillenconsistenz verdampft, oder indem man 1 Thl. Goldschwefel in soviel verdünnter Kalilauge als eben erforderlich ist, auflöst, 6 Thle. medicinische Seife zusetzt und zu Pillenconsistenz verdampft. Frisch ist dies Gemenge in Wasser löslich, grau von Farbe, sollte es beim Abdampfen röthlich werden, so setzt man etwas Aetzlauge zu. Es muss vor der Luft geschützt, in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt werden. Flüssige Spiessglanzseife *Liq. saponis stib.* oder *Sulphur aurat. liq.* oder *Tinct. Antim. Jacobi* ist jene in schwacher Kalilauge gelöste Seife. *(V.) Wp.*

Seife, schwarze, s. Schmierseife unter Seife S. 767.

Seife, spanische weisse, Alicantische Seife, Venetianische oder Marseiller Seife, *Sapo hispanicus albus*, *S. alicantinus*, *S. venetus*, *S. massiliensis*, sind Bezeichnungen für die Oel-Natronseife, welche hauptsächlich aus Marseille kommt, früher auch aus Venedig oder aus Spanien bezogen wurde, jetzt aber auch in England wie in Deutschland vielfach fabricirt wird. Diese Seife wird vielfach in der Technik, in der Färberei, Tuchmacherei u. s. w. angewendet, sie wird namentlich auch in den Apotheken gebraucht, doch nur zu äusserlichem Gebrauch, zu Seifenspiritus, Opodeldoc u. dergl. Oft werden die oben angegebenen Namen als ganz gleichbedeutend angenommen; zuweilen bezeichnet man als Venetianische Seife eine etwas weniger reine Seife, zuweilen ist diese Seife auch marmorirt. *Fe.*

Seife, venetianische, s. Seife, spanische.

Seife, weiche, heissen die Kaliseifen, S. 753.

---

[1]) Mohr's Comment. z. preuss. Pharm. Bd. II, S. 286.

Seifengebirge werden alle Sand-, Geschiebe- oder Lehmablagerungen genannt, welche Metallkörner, Körner und Krystalle verschiedener Erze oder Edelsteine enthalten und aus denen man diese durch den Process des Auswaschens (des Ausseifens) gewinnt. Solche Ablagerungen gehören der Diluvialperiode, zum Theil auch der Alluvialperiode an. *K.*

Seifengeist, Seifenspiritus, *Spiritus saponatus.* Eine Lösung von Olivenölseife in schwachem Weingeist; man nimmt 1 Pfd. feste Oelseife (weisse spanische Seife) und löst sie in 4 Pfd. Alkohol von 0,933 specif. Gewicht (50 bis 52⁰ Tralles oder nahe 44 Gewichtsprocent); nach den Pharmakopöen wird häufig stärkerer Spiritus mit einem aromatischen Wasser gemischt; so nimmt die preussische Pharmakopöe 3 Pfd. Alkohol von 0,900 specif. Gewicht (66⁰ Tr. oder 59,2 Gewichtsprocent) und 1 Pfd. Rosenwasser. Die reine Seife löst sich leicht und vollständig in dem Branntwein, Kalksalze und andere Unreinigkeiten bleiben zurück; bei starker Abkühlung scheidet sich vielleicht eine geringe Menge stearinsaures Natron in Krystallen ab. *Fe.*

Seifenleim heisst die concentrirte wässerige zähe Lösung von Seife (s. S. 754).

Seifen, saure, nannte man früher wohl das bei Zerlegung von neutralen Fetten mittelst concentrirter Schwefelsäure erhaltene Gemenge von fetten Säuren mit Oelschwefelsäure u. a. und Glycerin.

Seifensiederasche. Der bei Darstellung der Lauge an Holzasche bleibende Rückstand (s. S. 756).

Seifensiederfluss heisst die bei dem Aussalzen der Seife bleibende Unterlauge, welche ausser Glycerin Chlornatrium so wie die Unreinigkeiten derselben aus der Lauge enthält, bei Anwendung von Holzaschenlauge aber namentlich auch Chlorkalium und schwefelsaures Kali, und dann nach dem Eindampfen wohl in Glashütten oder zur Alaunfabrikation Anwendung findet.

Seifensiederlauge. Die zum Verseifen von Fett passende kaustische Lauge (s. Seife S. 755).

Seifenspiritus s. **Seifengeist.**

Seifenstein s. **Saponit.**

Seifenstoff s. **Saponin.** (S. d. Bd., S. 240.)

Seifenwerke sind Einrichtungen, um feinvertheilte Erze oder Metalle (Zinnerze, Gold u. s. w.) durch Schlämmen oder „Waschen" zu gewinnen.

Seifenwurzel. Die gewöhnliche oder rothe Seifenwurzel stammt von *Saponaria officinalis*, einer krautartigen Pflanze; die spanische, egyptische oder levantische Seifenwurzel von *Gypsophila Struthium*; beide Pflanzen gehören zu den Caryophyllaceen. Sowohl die gewöhnliche wie die spanische Seifenwurzel enthalten Saponin (s. d. Bd., S. 240), die wässerige Abkochung schäumt daher stark und zeigt den kratzenden Geschmack. Wegen der schleimigen Beschaffenheit und des Schäumens des wässerigen Aufgusses der Wurzeln wendet man sie noch zum Waschen, namentlich von Wolle oder Wollenwaaren an, daher auch der Name der Wurzeln. *Fe.*

Seifenzinn s. Zinn, Gewinnung.

Seignettesalz, weinsaures Kali-Natron, Rochellersalz, *Sal polychrestum Seignette*, *Tartarus natronatus*, *Natro-Kali tartaricum*, *Tartras kalico-natricus cum aqua*, wurde 1672 vom Apotheker Seignette im Rochelle entdeckt. Formel: $KaO . NaO . C_8 H_4 O_{10} + 8 HO$ (Schaffgotsch). Nach Dumas und Piria[1]) enthält das Salz nur 7 Aeq. Wasser.

Das Seignettesalz ist ein pharmaceutisches Präparat, welches häufig Anwendung findet. Die Darstellung desselben blieb lange Zeit Geheimniss; der Versuch mit kohlensaurem Natron *Tartarus solubilis* darzustellen, mag zur Darstellung dieses Salzes geführt haben. 1731 gab Boulduc, und ungefähr gleichzeitig Ch. J. Geoffroy an, dass man dieses Salz aus Weinstein mit kohlensaurem Natron erhalte.

Alle Vorschriften zur Darstellung des Salzes gehen darauf hinaus, Weinstein mit kohlensaurem Natron zu sättigen; sie weichen zum Theil nur darin ab, dass sie auf verschiedenem Wege suchen das Präparat mehr oder weniger kalkfrei zu erhalten.

Nach der Preussischen Pharmakopöe werden 4 Pfd. gereinigtes kohlensaures Natron in 24 Pfd. siedend heissem Wasses gelöst, dann fügt man zu der kochenden Flüssigkeit allmälig unter Umrühren gepulverten kalkfreien Weinstein hinzu, so jedoch, dass die Lauge immer noch etwas alkalisch bleibt. Es sind etwa 5 Pfd. erforderlich. Die filtrirte Flüssigkeit wird durch Abdampfen zur Krystallisation gebracht und letztere so oft wiederholt, als sich noch klare Krystalle ausscheiden.

Die Württembergische Pharmakopöe giebt eine etwas abweichende Vorschrift: $1^1/_2$ Pfd. gereinigtes kohlensaures Natron werden in 6 Thln. kochendem Wasser gelöst und so lange mit gereinigtem, aber nicht nothwendig kalkfreiem Weinstein, etwa 2 Pfund, versetzt, bis die Flüssigkeit völlig neutral ist, dann fügt man $^1/_2$ Unze kohlensaures Natron hinzu, stellt einen Tag lang zur Abscheidung von weinsaurem Kalk bei Seite, filtrirt und befördert durch Abdampfen zur Krystallisation.

Der gewöhnliche gereinigte Weinstein (*Cremor tartari*) enthält immer mehr oder weniger weinsauren Kalk. Dieser scheidet sich zwar bei der Neutralisation mit dem kohlensauren Natron grossentheils als ein körniges Pulver ab, aber es bleibt doch in der Lauge immer noch genug gelöst, um die letzten Krystallisationen des Seignettesalzes opak und unbrauchbar zu machen. Der Ueberschuss an kohlensaurem Natron bezweckt, dies zu verhüten, indem dadurch der weinsaure Kalk in kohlensaures Salz verwandelt und als solches abgeschieden werden soll. Zweckmässig ist es gleichfalls, die filtrirte Salzlauge, mit einem Drittel oder der Hälfte Wasser verdünnt, an einem möglichst kühlen Orte längere Zeit stehen zu lassen; hier scheidet sich allmälig der weinsaure Kalk an den Gefässwänden in harten glänzenden Krystallen ab. Es lässt sich so die Anwendung von kalkfreiem Weinstein, welchen die preussische Pharmakopöe vorschreibt, umgehen, was ein ökonomischer Vortheil ist.

Mohr giebt noch einige praktische Winke für die Bereitung des Seignettesalzes. Porcellanschalen sind bei grösseren Quantitäten nicht anwendbar, zumal da ein starkes Aufbrausen bei der Neutralisation stattfindet. Man kann recht wohl gusseiserne Kessel anwenden, wenn nur die Flüssigkeit immer alkalisch bleibt. Statt gleich anfangs die

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3] T. V, p. 353.

ganze Menge kohlensaures Natron aufzulösen und zu sättigen, kann man abwechselnd kohlensaures Natron und Weinstein in das kochende Wasser eintragen. Schüttet man die Auflösung des kohlensauren Natrons in einen hochwandigen Topf, lässt einen perforatartig durchlöcherten Porcellantrichter einige Zoll tief in die Flüssigkeit eintauchen, in dem ein flanellenes Seihetuch, mit Weinsteinkrystallen bedeckt, in Form eines Filters sich befindet, so geht die Neutralisation an einem warmen Orte ganz von selbst vor sich, indem die Lösung des gebildeten Seignettesalzes sich zu Boden senkt und durch die Seitenlöcher des Trichters immer neues Natron zu dem Weinstein hinzutritt. Auf dem Tuche bleibt der ausgeschiedene weinsaure Kalk zurück. Die schönsten Krystalle erhält man aus Salzlaugen, die nicht zu concentrirt sind. In letzterem Falle werden sie leicht opak, auch wenn sie frei von weinsaurem Kalk sind. Der zweite Anschuss ist gewöhnlich klarer als der erste.

Seignettesalz bildet sich auch, wenn neutrales weinsaures Kali mit seinem gleichen Atomgewicht schwefelsaurem Natron oder Kochsalz versetzt wird. Durch Krystallisation trennt man dasselbe von dem entstandenen schwefelsauren Kali oder Chlorkalium.

Rebling[1]) hat noch ein anderes Verfahren angegeben, bei dem man kalkhaltigen Weinstein anwenden kann und auch den Antheil von Weinsäure zu gut macht, welche mit dem Kalk verbunden ist. Es besteht darin, dass man den Weinstein mit kohlensaurem Natron und einem seinem Gehalt an weinsaurem Kalk entsprechenden Zusatz von kohlensaurem Kali kocht. Auf 32 Thle. Weinstein des Handels, der oft 8 bis 10 Procent weinsauren Kalk enthält, kommen 28 Thle. kohlensaures Natron und 1 Thl. kohlensaures Kali. Man erhält bis auf ein Minimum schöne klare Krystalle.

Auf gleiche Weise lässt sich selbst aus weinsaurem Kalk Natronweinstein darstellen. Man kocht 10 Thle. desselben mit 6 Thln. krystallisirtem kohlensauren Natron und $2^3/_4$ Thln. reinem kohlensauren Kali, in 20 bis 24 Thln. Wasser gelöst, eine halbe Stunde oder so lange, bis eine abfiltrirte Probe durch kohlensaures Natron selbst beim Erhitzen nicht mehr getrübt wird, filtrirt und lässt krystallisiren.

Das Seignettesalz krystallisirt in grossen farblosen hellen geraden rhombischen 4-, 6-, 8-, 10-, 16seitigen Säulen, dem zwei- und zweigliedrigen Systeme angehörend. Die Krystalle sind häufig nur zur Hälfte ausgebildet. Es zeigt sich bei ihnen Hemiedrie zur Rechten, indem den beiden oberen Abstumpfungen der Endkanten zwei untere unsymmetrisch entsprechen. Zwischen 70° bis 80° C. schmilzt es zu einer wasserhellen dünnen Flüssigkeit, die bei 120° C. ins Sieden kommt, zwischen 170° bis 180° C. zähe wird und grosse Blasen bildet, dann ruhig fliesst. Zwischen 190° und 195° C. tritt nochmals Sieden ein, welches erst gegen 215° C. aufhört, wo dann alles Krystallisationswasser, = 25,09 Proc., ausgetrieben ist. Die geschmolzene Masse ist zähe, auch noch nach dem Erkalten klar, und zieht Wasser aus der Luft an. In Wasser gegossen, bleibt sie lange weich und Faden ziehend. Bei 220° C. bräunt sie sich und verbreitet den Geruch nach zersetzter Weinsäure, zuletzt, bei stärkerem Erhitzen, bleibt eine kohlige Masse, aus welcher Wasser kohlensaures Kali und Natron auszieht. Das trockene Salz löst sich bei 6° C. in 2,62 Thln. Wasser. Die Krystalle lösen sich nach Osann bei 3° C. in 3,3, bei 11° C. in 2,4, bei 26° C,

---

[1]) Archiv d. Pharm. Bd. CXXXV, S. 149.

in 1,5 Thln. Wasser; nach Brandes bei 5,6° C. in 2, bei 12,5° C. in 1,2, bei 25° C. in 0,42 und bei 37,5° C. in 0,3 Theilen Wasser. Die Lösung wird von Platinchlorid gefällt und giebt mit Säuren einen Niederschlag von Weinstein.

Das reine Seignettesalz soll farblose klare Krystalle bilden, deren Lösung neutral reagirt. Sind sie trübe, so muss man auf einen Gehalt an weinsaurem Kalk schliessen; sie lösen sich dann nicht klar in Wasser auf. Sind sie gelb gefärbt, so enthalten sie meistens Eisen, aus unreinem Weinstein oder von den Gefässen herrührend; in diesem Falle giebt Schwefelammonium in der Lösung einen schwarzgrünen Niederschlag. Andere Metalle werden aus der angesäuerten Lösung des Salzes durch Schwefelwasserstoff gefällt und an dem eigenthümlich gefärbten Niederschlage erkannt. Salpetersaures Silberoxyd und Chlorbarium dürfen in der mit überschüssiger Salpetersäure versetzten und von dem entstandenen Niederschlage abfiltrirten Lösung höchstens geringe Trübungen geben durch Bildung von Chlorsilber oder schwefelsaurem Baryt.

Wp.

Seihen s. Coliren.

Sektwein s. Sectwein.

Seladonit, Grünerde, *green earth*, wird ein grünes erdiges Mineral genannt, welches auch mehr oder weniger fest vorkommt, derb, eingesprengt, als Ausfüllungsmasse, Ueberzug und als Pseudomorphose nach Augit. Der Bruch ist uneben bis erdig, die festen Massen sind leicht zerreiblich. Seladongrün, bis oliven- und schwärzlichgrün, matt, undurchsichtig, im Striche gleichfarbig, etwas glänzend; Härte gering bis = 2,0, etwas milde, spec. Gew. = 2,8 — 2,9, wenig fettig anzufühlen und wenig an der Zunge hängend. Dieses Mineral, mit welchem auch unter dem Namen Grünerde andere grüne erdige Substanzen, wie erdiger Chlorit, verwechselt werden, enthält wesentlich Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxydul, Magnesia und Wasser mit Alkalien, sowie auch zum Theil etwas Kalk, doch sind die Mengen der Bestandtheile sehr verschieden gefunden worden, da der Seladonit als Zersetzungsproduct an sich nicht immer gleich vorkommt, selbst nicht an demselben Fundorte, und Beimengungen nicht selten sind. In kochender Salzsäure wird der Seladonit entfärbt und vollkommen zersetzt, Kieselsäure als Pulver abscheidend; vor dem Löthrohre ist er zu einem schwarzen magnetischen Glase schmelzbar. Besonders bekannte Fundorte sind der Monte Baldo bei Verona in Italien, woher die sogenannte veronesische Grünerde kommt, Fassa in Tirol, Kosakow und Kaden in Böhmen, Cypern, Island, die Faröer u. a. Viele Analysen solcher Substanzen sind bekannt geworden, doch ist dabei zu bemerken, dass die bisweilen dazu gerechneten grünen Körner des Glaukonit aus dem Grünsandstein nicht dazu gehören. So analysirte beispielsweise Klaproth[1]) den Seladonit von Cypern und vom Monte Baldo, Vauquelin[2]), Berthier[3]) den vom Monte Baldo, Rammelsberg die Pseudomorphosen des Seladonit nach Augit von Fassa[4]), Delesse[5]) den von Verona[6]), den von Frammont in den Vogesen,

[1]) Dessen Beiträge. Bd. IV, S. 239. — [2]) Annal. de mus. T. IX, p. 81. — [3]) Essais par la voie sèche. T. II, p. 245. — [4]) Pogg. Annal. Bd. XLIX, S. 387. — [5]) Annal. des min. T. XIV, p. 74. — [6]) Annal. des min. T. IV, p. 351.

C. v. Hauer[1]) den von Kaden in Böhmen. Der von dem letzteren Fundorte, der sehr reichlich vorkommt, wird von Säuren wenig angegriffen. *K.*

Selbit, kohlensaures Silber, Grausilber, luftsaures Silber, Silbercarbonat, blaues Silber, *Argent carbonaté*, *Carbonate d'Argent*, *Carbonate of Silver*, *Plata azul*, Formel $AgO.CO_2$, eine graue bis schwarze, matte bis wenig glänzende, undurchsichtige Mineralsubstanz, welche derb und eingesprengt, mit unebenem bis erdigem Bruche vorkommt, weich, im Striche glänzend und ziemlich milde ist. In Salpetersäure leicht mit Brausen auflöslich, vor dem Löthrohre zu Silber reducirbar. Dieses, wesentlich kohlensaures Silberoxyd darstellende Mineral, ein Zersetzungsproduct Silber enthaltender Minerale, findet sich reichlich in Mexico bei Real de Catorze und wurde von Selb bei Altwolfach im Schwarzwalde entdeckt, nach dessen Analyse[2]) es auch Antimonoxyd und Kupferoxyd beigemengt enthält. *K.*

Selbstentmischung wird wohl als gleichbedeutend mit Gährung genommen.

Selbstentzündung[3]). Manche Substanzen haben die Eigenschaft, überhaupt oder im Zustande sehr feiner Vertheilung an die Luft gebracht, sich von selbst zu entzünden. Es sind dies die sogenannten Pyrophore, worunter man im allgemeinsten Sinne einen jeden an der Luft sich von selbst entzündenden Körper zu verstehen hat, während man im engeren Sinne darunter allerdings nur feste Körper begreift, welchen diese Eigenschaft einerseits wegen ihrer energischen Verwandtschaft zum Sauerstoff der atmosphärischen Luft, andererseits aber auch wegen ihrer äusserst porösen Beschaffenheit zukommt, wodurch in Folge der Absorption von Luft und Feuchtigkeit sich eine beträchtliche Menge von Wärme entwickelt.

Zu den selbstentzündlichen Substanzen gehören ausser den im Art. Pyrophor aufgezählten noch Siliciumwasserstoffgas, Zinkmethyl und Zinkäthyl, Aethylkakodyl (Arsenbiäthyl), Triäthylstibin, Trimetylstibin (Stibmethyl und Stibäthyl) und Trimethylphosphin.

Bei einigen organischen Materien kann, wenn sie unter Umständen welche keine bedeutende Abkühlung gestatten in grosser Menge und mit grosser Oberfläche der Luft dargeboten werden, die in Folge einer langsamen Oxydation sich entwickelnde Wärme sich immer mehr anhäufen, wodurch der Process der Oxydation, Verwesung oder Gährung immer mehr beschleunigt wird, wodurch wiederum die Temperatur fort und fort sich steigert, so dass zuletzt die organische Substanz sich entzünden und mit Flamme brennen kann. Auf solche Weise hat es sich mehrfach ereignet, dass Hanf, Flachs, Taue, Leinwand, Papier, Baumwolle, Wolle, Asche, Ocker und andere poröse Substanzen, welche mit trocknenden oder anderen fetten Oelen getränkt waren, sich entzündeten; das Gleiche hat man eintreten sehen, wenn geröstete Kleie, Caffee, Linsen, Bohnen im gerösteten oder gemahlenen Zustande in einen Sack gebunden, Hafermehl, Heu, Torf, Mist, z. B. Pferdedünger im feuchten Zustande, besonders bei warmer Luft auf einander gehäuft wurden.

[1]) Kenngott's Uebers. 1856 — 1857, S. 70. — [2]) Widenmann's Min. S. 690.

[3]) Literatur: Thomson, Annal. Phil. Bd. XVI, S. 390 u. Froriep's Notizen 1820, Nr. 140.— Mease, Sillim. americ. journ. T. XXXVIII, p. 147 u. 199.— Mohr, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXV, S. 339.

Hierher gehören endlich auch die Fälle von der Selbstentzündung mancher Holzkohlen, auf der Wärmeentwickelung beruhend, die in Folge der Absorption von Luft und Wasserdampf stattfindet, ebenso die der in Masse aufgehäuften und feuchten Steinkohlen, wo die Selbstentzündung durch die Wärmeentwickelung bedingt ist, die in Folge der Verwitterung der beigemengten Strahlkiese auftritt. *G.-B.*

Selbstverbrennung [1]). Nach den in den Hand- und Lehrbüchern der gerichtlichen Medicin gegebenen Begriffsbestimmungen würde die sogenannte Selbstverbrennung, *combustio spontanea*, darin bestehen, dass der menschliche Körper durch äussere oder innere Ursachen (von innen heraus) entzündet, vermöge einer gesteigerten Verbrennlichkeit bald ganz, bald theilweise mit einer solchen Schnelligkeit zu Kohle oder Asche verbrannt wird, wie solches bei einer gewöhnlichen Einwirkung des Feuers nicht geschehen könnte. Bis jetzt sind in der Literatur vierzig und etliche Fälle bekannt, welche man unter die obige Begriffsbestimmung subsumiren zu dürfen geglaubt hat. Allein kein einziger derselben hält vor einer ernsten Kritik Stand. Weder ist das Factum in irgend einem dieser Fälle mit genügender Sicherheit historisch erwiesen, noch sind die Gründe, welche von den Anhängern der Theorie der Selbstverbrennung für die Möglichkeit einer solchen angeführt werden, vor dem Forum der Naturwissenschaft stichhaltig. Es ist sehr bemerkenswerth, dass die angeblichen Fälle der Selbstverbrennung immer seltener werden, je allgemeiner die Kunst exacter Beobachtung wird, dass die erzählten Fälle sich meist im Winter, an Branntweinsäufern im trunkenen Zustande, meist in Ländern, wo die Zimmer durch offene Kamine und Kohlenpfannen geheizt werden (England, Frankreich, Italien) ereigneten, dass sie nicht von wissenschaftlichen Aerzten beobachtet wurden, ja dass sie meistens nur auf den Mittheilungen ungebildeter Personen beruhen, die auch nicht einmal während des Brennens zugegen waren. In der Regel wird angegeben, dass der Körper bis auf einen Fettfleck im Zimmer und einige Kochenstücke („ein Häuflein Asche") ganz verschwinde u. s. w. In äusserst wenigen Fällen (Franck führt in seiner Preisschrift nur drei Fälle an) blieb es unbekannt, ob Feuer von aussen die Entzündung bewirkte, ja selbst in dem Falle, der von den Anhängern der Selbstverbrennung besonders hervorgehoben wird, in dem von einem Chirurgen in Ponte Bosio erzählten Fall des Priesters Bertholi (1787), führen genaue Berichterstatter, wie Devergie und Muncke, an, dass sich im Zimmer des Priesters vor der Verbrennung eine mit Oel gefüllte Lampe befunden habe, welche nach dem Ereignisse leer und deren Docht völlig zu Asche verbrannt war. In jenen Fällen, wo die Ver-

---

[1]) Literatur: Franck, De combust. spontanea corp. hum. Göttingen, 1841. — J. Liebig, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. L, S. 331. — Derselbe, zur Beurtheil. d. Selbstverbr. 2te Aufl. Heidelberg, Winter. — Graff, Henke's Zeitschr. f. Staatsarzneikunde, 1850. — Bischoff, ebendas. 1850, Heft 3. — Friedreich, Blätter f. gerichtl. Anthropol. Erlangen, 5tes Heft. — Strubel, Die Selbstverbr. Dissertation, Giessen, 1848. — Winckler, Kann die sogenannte Selbstverbrennung nach den dabei auftretenden Producten etc., Darmstadt 1850. — Tardieu et Roota, Annal. d'Hygiène publ. 1850, Juillet et Octbr. — Ebers, Günsburg's Zeitschr. 1850, Bd. I, S. 4. — v. Gorup-Besanez, Schmidt's Jahrb. f. d. ger. Med. 1851. (Enthält eine Uebersicht der durch den Fall Görlitz veranlassten Verhandlungen, eine historische Skizze der Frage, und eine Kritik der Theorie der Selbstverbrennung als Referat über die dort angeführten Schriften.

brennung des Körpers durch notorisch vorhandenes Feuer veranlasst war, würde nach der Theorie der Selbstverbrennung derselbe fortfahren zu brennen, ohne weitere Einwirkung des Feuers von aussen, indem der Körper in Folge von krankhaften Zuständen, bedingt durch Branntweingenuss oder andere Ursachen, verbrennlicher wird.

Ernstliche Versuche, eine solche höhere Verbrennlichkeit des Körpers wissenschaftlich zu erklären, sind gar nicht gemacht, und Alles, was die Anhänger der Selbstverbrennung als Grund einer solchen höheren Verbrennlichkeit anführen, lässt sich auf die rein willkürliche Annahme des Vorhandenseins von Agentien zurückführen, die selbst als wirklich angenommen, den Vorgang selbst doch nicht zu erklären vermöchten. So nehmen die Einen an, dass sich in dem Körper des Menschen durch Krankheit ein Zustand erzeuge, in welchem er ein brennbares Gas vielleicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas entwickele, welches im Zellgewebe sich ansammle und, durch eine äussere Ursache oder durch einen elektrischen Funken (!) entzündet, die Verbrennung des Menschen bewirke. Andere schreiben die Leichtverbrennlichkeit einem ungewöhnlichen Fettgehalt oder dem Unstande zu, dass derselbe in Folge von Branntweingenuss wie mit Spiritus getränkt sei. Wieder Andere deduciren sogar, dass die Selbstverbrennung die Folge einer gesteigerten Elektricitätsentwickelung sei, die sich entladend, das Wasser des Körpers zersetze und Knallgas (!) erzeuge, welches durch die den Körper nach allen Richtungen durcheilenden elektrischen Funken entzündet werde und den Körper verbrenne. Der Fall der Gräfin Görlitz in Darmstadt hat in neuerer Zeit zu einer sehr eingehenden Discussion über die Selbstverbrennung Veranlassung gegeben, und es dürfte nach diesen Verhandlungen und eingehenden Beleuchtungen aller sogenannten Gründe der Anhänger der Selbstverbrennung wohl kaum einen wirklich wissenschaftlich gebildeten Arzt geben, der darüber unschlüssig sein könnte, auf welche Seite er sich zu stellen habe. Ein Naturforscher konnte niemals darüber im Zweifel sein, und indem wir diejenigen, die sich über den Stand der Sache näher belehren wollen, auf die angeführte Literatur verweisen, halten wir es für vollkommen überflüssig, die groben Irrthümer und durch Ignoranz hervorgerufenen Hypothesen der Anhänger der Selbstverbrennung in diesem für Naturforscher bestimmten Werke näher zu beleuchten. Es wird genügen, die gegen Möglichkeit einer Selbstverbrennung sprechenden Gründe kurz anzuführen:

Gasentwickelung, und namentlich Entwickelung eines brennbaren Gases wurde immer nur im Zellgewebe von Leichen beobachtet. Phosphorwasserstoffgas wurde noch niemals im Thierkörper aufgefunden, ganz abgesehen davon aber verliert dieses Gas seine Selbstentzündlichkeit durch minutenlange Berührung mit den verschiedensten Stoffen. Ein höherer Fettgehalt kann einen thierischen Körper nicht leichter verbrennlich machen, denn man kann eine schwer verbrennliche Substanz nicht leichter verbrennlich machen durch eine leicht verbrennliche. Wenn man ein Stück Fleisch in siedendes Fett wirft, und das Fett anzündet, so brennt das Fett, das Fleisch aber brennt nicht, und entzündet sich nicht. Giesst man auf einen Pudding Branntwein und zündet ihn an, so brennt der Branntwein, und wenn derselbe abgebrannt ist, so brennt der Pudding nicht. — Der Thierkörper ist sehr wasserreich, der Wassergehalt des Fleisches und der Gewebe beträgt an 75 Proc.,

der des Blutes 80 Proc., durch diesen Wassergehalt des Körpers ist es bedingt, dass beim Erhitzen gar keine Verbrennung desselben stattfinden kann so lange Wasser zugegen ist. So lange der Körper Wasser enthält, entzündet sich nicht einmal das Fett, dessen Entzündungstemperatur bei 440° C. liegt. Im lebenden Thierkörper setzt sich der Verbrennung desselben endlich die Blutcirculation entgegen. So lange diese fortdauert, kann wohl der Körper durch äussere Hitze verletzt werden, aber er kann nicht verbrennen, da die von aussen erhitzten flüssigen Theile unaufhörlich hinwegbewegt, und durch weniger erhitzte verdrängt werden. Erst wenn die Blutbewegung aufhört, d. h. wenn der Körper todt ist, kann Verbrennung oder besser Verkohlung eintreten. Bei der Selbstverbrennung soll der ganze Körper bis auf „ein Häuflein Asche" ganz verschwinden. Dies ist geradezu unmöglich. Die Knochen werden bekanntlich im Feuer weiss, nehmen aber an Umfang nur wenig ab, und behalten ihre ursprüngliche Gestalt vollkommen bei. Die Annahme, dass sich im Körper unter gewissen Umständen Knallgas erzeugen, und dieses durch elektrische Funken im Körper entzünden könne, befindet sich mit den physikalischen und chemischen Gesetzen in derartigem Widerspruch, dass eine ernstliche Widerlegung ganz unnöthig erscheint.

Die Annahme der Möglichkeit der Selbstverbrennung wird auch hauptsächlich bei Solchen Anklang finden, die mit der Natur chemischer und physikalischer Erscheinungen unbekannt sind, und denen es sehr plausibel vorkommt, dass ein mit „Branntwein getränkter Körper" sich leicht entzünden lasse. *G.-B.*

Sel de boussage, Kuhkothsalz. Man hat in der Rothfärberei als Ersatz des Kuhkothes in neuerer Zeit verschiedene Salzgemenge angewendet, theils phosphorsaure Salze für sich, namentlich phosphorsaures Natron mit phosphorsaurem Kalk, theils arsensaure Salze für sich oder mit arsenigsauren Salzen, oder auch kieselsaures Salz, Wasserglas; es scheint aber, dass solche Salze den Kuhkoth nicht in allen Fällen vollständig ersetzen können. *Fe.*

Selen[1]), Selenium von *σελήνη*, der Mond (wegen der Aehnlichkeit seiner Eigenschaften mit denen des Tellurs von *Tellus* die Erde).

[1]) Literatur: Berzelius, Schweigg. Journ. Bd. XX, S. 309 u. 430; Bd. XXXIV, S. 79; Annal. d. Phys. Bd. VII, S. 242; Bd. VIII, S. 423. — Brunner, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXI, S. 307; Annal. d. Phys. Bd. XXXI, S. 19; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXVIII, S. 206. — Del Rio, Philos. Mag. T. VIII, p. 261; Annal. d. Phys. Bd. XXXIX, S. 526. — Stromeyer, Annal. d. Phys. Bd. II, S. 403 u. 410. — Zinken u. H. Rose, Annal. d. Phys. Bd. III, S. 271. — Tiemann u. Marx, Schweigg. Journ. Bd. LIV, S. 224. — H. Rose, Annal. d. Phys. Bd, XLVI, S. 315. — Kersten, Kastner's Arch. Bd. XIV, S. 127; Annal. d. Phys. Bd. XLVII, S. 265; Schweigg. Journ. Bd. XXXXVII, S. 294; Annal. d. Phys. Bd. XXVI, S. 492. — Buch u. Wöhler, Gilb. Annal. Bd. LXIX, S. 264. — L. Gmelin, Gilb. Annal. Bd. LXV, S. 206. — Lewenau, Abhandlung über das Selen, Wien 1823; Schweigg. Journ. Bd. XLVII, S. 306. — Schrattenbach u. Scholz, Schweigg. Journ. Bd. XXXVIII, S. 231. — Buch, Trommsdorff's Neues Journ. d. Pharm. 3. Bd. I, S. 435. — Otto, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLII, S. 345. — Magnus, Annal. d. Phys. Bd. XX, S. 165. — Wöhler, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLI, S. 122. — Wehrle, Zeitschr. f. Phys. Bd. III, S. 317. — Fröbel, Annal. d. Phys. Bd. XLIX, S. 590. — Frankenheim, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XVI, S. 13. — Pleischl, Kastn. Arch. Bd. IV, S. 343. — Mitscherlich, Annal. d. Phys. Bd. XXIX, S. 229. — Sacc, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIV, S. 221. — Schaffgotsch, Annal. d. Chem. u.

Dieser einfache Stoff gehört seinem chemischen Verhalten nach in die Gruppe der Amphigene, also zu den Metalloiden, wiewohl er von Berzelius und vielen anderen Chemikern wegen der grossen Uebereinstimmung seiner physikalischen Eigenschaften mit denen der Metalle zu diesen letzteren gezählt ward. Aequivalentgewicht = 39,5 (oder 493,75) (vergl. Atomgewichte 2. Aufl. Bd. II, I, S. 500); nach neueren Versuchen von Dumas soll es 40,0 (oder 500) sein[1]. Zeichen: Se.

Das Selen wurde im Jahre 1817 von Berzelius entdeckt, in dem Bodensatze (Schlamme), welcher sich bei der Bereitung der englischen Schwefelsäure zu Gripsholm absetzte, wo man zur Darstellung dieser Säure Schwefelkies von Fahlun verwendete. Berzelius wurde zunächst zu der Untersuchung veranlasst durch den Geruch nach faulem Rettig, welchen dieser Schlamm vor dem Löthrohre verbreitete, und welchen man bis dahin dem Tellur zuschrieb. Mit der Entdeckung des Selens verband Berzelius auch zugleich das genaueste Studium seiner Verbindungen, deren Anzahl Mitscherlich im Jahre 1827 durch die Entdeckung der Selensäure vermehrte.

Das Selen gehört bis jetzt zu den seltensten Körpern und ist nur sehr sparsam in der Natur aufgefunden worden. In Schweden kam es früher in Verbindung theils mit Silber und Kupfer zusammen, theils mit Kupfer allein vor, in der jetzt nicht mehr betriebenen Kupfergrube bei Strickerum in Småland; bei Åtwidaberg und Fahlun findet es sich in kleinen Mengen in grobwürfeligem Bleiglanz. Etwas häufiger findet es sich, nach Zinken, am Harze bei Tilkerode, in Verbindung mit Blei, Silber, Kupfer und Quecksilber, aber meistens nur in kleinen Partikelchen in der Gangart eingesprengt; hier wird es für den Verkauf dargestellt. Die Fundorte in Norwegen sowie bei Zorge am Harze und einige andere sind längst ausgebeutet. Nach Böttger[2] findet sich das Selen im freiem Zustande in dem Flugstaube der Röstöfen auf dem Mansfeld'schen Entsilberungswerke und zwar in hinreichender Menge, um mit Vortheil gewonnen zu werden. Das Selen findet sich ferner in geringer Menge in manchen Schwefelkiesen und Kupferkiesen, so in denen des Rammelsberges bei Goslar, bei Kraslitz und Luckawitz in Böhmen und daher auch in dem aus den dortigen Schwefelkiesen bereiteten rauchenden Vitriolöl; ferner bei Felsobanya, Rota und Kapnik in Ungarn; Stromeyer fand dasselbe in Verbindung mit Schwefel in vulcanischen Producten von den Liparischen Inseln, H. Rose in einem Zinnober von S. Orofre in Mexico.

Zur Gewinnung des Selens verarbeitet man entweder den röthlichen Bodensatz mancher Schwefelsäurefabriken, den sogenannten Selenschlamm, oder die in der Natur vorkommenden Selenmetalle, insbesondere das Selenblei; oder endlich den Russ der Mansfeld'schen Röstöfen. Im ersteren Falle eignet sich vorzüglich die von Wöhler angegebene Methode, wonach man den ausgewaschenen und getrockneten Selenschlamm, mit Salpeter und kohlensaurem Natron gemengt, in kleinen Antheilen nach einander in einen erhitzten Tiegel einträgt, wodurch Schwefel und Selen in Schwefelsäure und Selensäure verwandelt werden und sich mit alkalischen Basen verbin-

Pharm. Bd. LXVIII, S. 247; Annal. d. Phys. Bd. XC, S. 66. — Erdmann u. Marchand, Journ. f. prakt. Chem. Bd. LV, S 202. — Hittorf, Annal. d. Phys. Bd. LXXXIV, S. 214. — Fischer, das. Bd. LXVII, S. 415.

[1]) Compt. rend. T. XLV, p. 709; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CV, S. 101.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXI, S. 146.

den. Hierauf wird die Masse mit Wasser ausgezogen, nach dem Filtriren mit Chlorwasserstoffsäure versetzt und bis auf ein geringes Volumen damit eingedampft, um die Selensäure in selenige Säure zu verwandeln, welche letztere alsdann mit gasförmiger schwefliger Säure gesättigt und bis zum Sieden erhitzt wird, in Folge dessen die schweflige Säure auf Kosten des Sauerstoffs der selenigen Säure in Schwefelsäure verwandelt und das Selen in Gestalt einer rothen flockigen Masse niedergeschlagen wird, welche sich beim Kochen zusammenzieht und in eine grauschwarze Masse verwandelt. Das Filtrat von diesem Niederschlage wird so oft und so lange mit Schwefligsäuregas behandelt, als noch ein Niederschlag von Selen erfolgt (Wöhler). Die ursprüngliche Methode von Berzelius, wonach derselbe zuerst das Selen aus dem Selenschlamme der Gripsholmer Schwefelsäurefabrik darstellte, besteht in Folgendem: Der röthliche, aus Selen, Schwefel, Arsen, Zink, Zinn, Blei, Eisen, Kupfer und Quecksilber bestehende Schlamm wird 24 bis 48 Stunden lang mit Königswasser bei gelinder Wärme digerirt, nachdem man das Ganze zu einem dünnen Brei angerührt hat. Sobald das Gemenge hierbei den Geruch nach Rettig entwickelt, setzt man eine weitere Menge Königswasser hinzu, und endlich nach etwa 48 Stunden, wenn die rothe Farbe des Selens verschwunden und in die grünlichgelbe des unreinen Schwefels übergegangen, also alles Selen gelöst ist, giebt man Wasser hinzu, fällt das Bleioxyd durch Schwefelsäure aus und leitet nach dem Filtriren und langem Auswaschen durch das Filtrat einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, wodurch ein Gemenge von Selenschwefel, Schwefelkupfer, Schwefelquecksilber, Schwefelzinn und Schwefelarsen niedergeschlagen wird, während Eisen und Zink in Lösung bleiben. Der gut ausgewaschene schmutzig gelbe Niederschlag wird so lange mit concentrirtem Königswasser behandelt, bis der Rückstand die rein gelbe Farbe des Schwefels angenommen hat, worauf man die Flüssigkeit decantirt, nach dem Verjagen des grössten Theils der überschüssigen Säure den aus schwefelsaurem Kupferoxyd, Chlorzinn, Quecksilberchlorid, wenig Arsensäure und sehr viel seleniger Säure bestehenden Rückstand mit kleinen allmälig zugesetzten Mengen von Kalilauge vermischt, um Zinnoxyd, Kupferoxyd und Quecksilberoxyd auszufällen, das alkalische Filtrat zur Trockne abdampft und den Rückstand im Platintiegel glüht, um die noch anhängenden Spuren von Quecksilber zu verflüchtigen. Die geglühte Masse wird in einem warmen Mörser rasch zu einem Pulver zerrieben, mit einer mindestens gleichen Menge Salmiak vermischt, und das innige Gemenge in einer Retorte allmälig bis zur Verflüchtigung des Salmiaks erhitzt. Hierbei wird von den anwesenden Kalisalzen nur das selenigsaure Kali in selenigsaures Ammoniumoxyd zersetzt, welches sich in höherer Temperatur dann in der Weise zerlegt, dass sich der Wasserstoff des Ammoniums auf Kosten des Sauerstoffs der selenigen Säure oxydirt und somit letztere zu Selen reducirt wird, unter Entwickelung von Stickgas. Mit diesem und den entweichenden Wasserdämpfen wird etwas Selen in die Vorlage mit übergerissen, das meiste jedoch sublimirt in den oberen Theil der Retorte, oder bleibt, wenn die Temperatur nicht zu hoch gesteigert wurde, der rückständigen Salzmasse beigemengt, aus welcher man dasselbe durch Ausziehen der Salze mittelst Wasser erhält. Man sammelt das Selen auf einem Filter, wäscht gut aus, trocknet und destillirt es zuletzt aus einer Retorte. Um die

kleinen Mengen von Selen noch zu gewinnen, welche in der überdestillirten ammoniakalischen Flüssigkeit enthalten sein können, sowie auch in der Auflösung der in der Retorte zurückgebliebenen Salze, verjagt man aus der ersteren das überschüssige Ammoniak durch Verdampfen, mischt dann beide Flüssigkeiten mit einander und kocht sie unter mehrmaligem Zusatz von schwefliger Säure, welche das Selen niederschlägt (Berzelius).

Eine andere Methode, das Selen aus dem Selenschlamm sowie auch aus selenhaltigem Schwefel abzuscheiden, besteht, nach Berzelius, darin, dass man die Masse mit kaustischem Kali kocht, wodurch man eine Lösung von Schwefelkalium und Selenkalium erhält; die in dem Selenschlamme etwa enthaltenen Selenmetalle bleiben ungelöst zurück. Lässt man das klare Filtrat längere Zeit der Einwirkung der Luft ausgesetzt, so verwandelt sich das Schwefelkalium durch Oxydation in unterschwefligsaures Kali, und in dem Maasse, als dieser Process fortschreitet, schlägt sich das Selen als schwarzes oder dunkelbraunes Pulver nieder. Man hat hierbei eine Verunreinigung des Selens durch gleichzeitig sich etwa ausscheidenden Schwefel nicht zu befürchten, denn selbst in dem Falle, dass die Flüssigkeit mehr Schwefel enthält, als zur Bildung von unterschwefligsaurem Kali nöthig ist, wird derselbe zur Bildung höherer Schweflungsstufen des Kaliums verwendet, und so lange noch Selen in der Flüssigkeit enthalten ist, enthält diese kein Fünffach-Schwefelkalium. Dieses entsteht vielmehr erst nach der vollständigen Fällung des Selens, und erst dann, wenn alles Kalium in Fünffach-Schwefelkalium verwandelt ist, findet eine Ausscheidung von Schwefel statt. Enthält die Flüssigkeit überschüssiges Kali, so erfolgt die Ausscheidung des Selens erst nach der vollständigen Oxydation des Schwefels (Berzelius). — Nach Brunner destillirt man den Selenschlamm zuvor in einer Retorte, wobei zuerst ein säuerliches Wasser, dann schmutzig gelber kohlenhaltiger Selenschwefel übergeht, etwa 12 Proc. der angewandten Menge betragend, während ein schwarzer pulverförmiger, aus Quarzsand, Blei, Eisen, Kalk, Thonerde, Kohle, Schwefel und einer Spur Selen bestehender Rückstand bleibt. Mit dem überdestillirten Selenschwefel verfährt man, wie oben gezeigt worden ist, während der schwarze Rückstand mit gleichviel Salpeter und der dreifachen Menge Kochsalz in einem Tiegel bis zur Zerstörung der schwarzen Farbe erhitzt und mit Wasser ausgezogen wird. Aus dem Filtrate erhält man alsdann, nachdem man mit Chlorwasserstoffsäure bis zur Verjagung der Salpetersäure gekocht hat, durch Behandlung mit schwefligsaurem Ammoniumoxyd noch etwas Selen ausgefällt (Brunner). — Enthält der Selenschlamm wenig Selen und viel Schwefel, so empfiehlt Magnus, denselben mit dem achtfachen Gewichte Braunstein gemengt in einer Retorte zu erhitzen, wobei Schwefelmangan und entweichende schweflige Säure entstehen, während das Selen als solches sublimirt, indem die selenige Säure durch die schweflige Säure reducirt wird. Das sublimirte Selen befreit man von beigemengtem Schwefel durch nochmalige Sublimation mit Braunstein, oder durch Auflösen in Kalilauge, oder auch durch Auflösen in Königswasser und Fällen mit schwefliger Säure. — Nach Scholz erhitzt man den Selenschlamm in einer tubulirten Retorte unter öfterem Zusatz von Salpetersäure, destillirt endlich bis zur Trockne, zieht alsdann den Rückstand mit kochendem Wasser aus und versetzt das concentrirte Filtrat mit

schwefligsaurem Ammoniumoxyd, wodurch das Selen niedergeschlagen wird. — Aus dem Selenschlamme der Schwefelsäurefabrik der Okerhütte bei Goslar, welcher mechanisch übergerissenen Erzstaub, verflüchtigte leicht condensirbare Stoffe, wie Schwefel, Selen, Quecksilber, arsenige Säure, ferner schwefelsaure Salze von Bleioxyd, Eisenoxydul, Kupferoxyd und freie Schwefelsäure enthält, stellte Otto das Selen auf folgende Weise dar: Zur Entfernung des Kupfervitriols und Eisenvitriols wird der Schlamm mit Wasser ausgelaugt, dann getrocknet und so lange mit Königswasser digerirt, als noch eine Einwirkung stattfindet. Nachdem man die Masse mit etwas Schwefelsäure versetzt und damit bis zur Verflüchtigung der Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure eingedampft hat, erhält man durch Behandlung des Rückstandes mit Wasser eine Lösung, aus welcher schwefligsaures Ammoniumoxyd zuerst einen weissen oder fleischfarbigen Niederschlag fällt, der sämmtliches Quecksilber nebst Chlor und eine beträchtliche Menge von Selen enthält. Nach dem Abfiltriren desselben fällt auf weiteren Zusatz von schwefligsaurem Ammoniumoxyd aus dem Filtrate, nachdem man demselben viel concentrirte Schwefelsäure hinzugefügt hat, das Selen als dunkelrother Niederschlag zu Boden. Um das Selen auch aus dem quecksilberhaltigen Niederschlage zu gewinnen, wird derselbe nach dem Trocknen mit einem Gemenge aus Salpeter und Soda geschmolzen, die geschmolzene Masse bis zur vollständigen Zersetzung der Salpetersäure und Desoxydation der Selensäure mit Chlorwasserstoffsäure eingedampft, mit Wasser verdünnt uud dann, wie oben, durch schwefligsaures Ammoniumoxyd gefällt (Otto). Aus dem Röstrauch der Mansfeld'schen Kupfererze erhält man das Selen, nach Böttcher[1]), durch Schlämmen des Flugstaubes und Auswaschen der schwereren Theile mittelst chlorwasserstoffsäurehaltigem und hierauf reinem Wasser. Beim Schmelzen des Rückstandes mit Potasche oder Soda und Ausziehen der Masse erhält man eine braunrothe Lösung von Selenmetall, welche sich an der Luft zersetzt und aus welcher man durch Filtriren und Destilliren des Niederschlages das Selen erhält. Die Ausbeute beträgt ungefähr 9,3 Proc. Man kann auch den mit Salzsäure ausgewaschenen Röststaub unmittelbar destilliren, oder ihn mit Königswasser ausziehen, die Lösung mit überschüssiger Salzsäure erhitzen, und nach dem Abdampfen und Auflösen in Wasser wiederholt mit schwefliger Säure behandeln, so lange dadurch noch Selen gefällt wird. Durch Destillation wird das Selen gereinigt.

Aus natürlichen Selenmetallen, namentlich aus dem Selenblei, wie es am Harze vorkommt, lässt sich das Selen auf folgende Weise vortheilhaft gewinnen: Das gepulverte Mineral wird zur Entfernung der kohlensauren Erden mit Chlorwasserstoffsäure behandelt und, nachdem es gut ausgewaschen und getrocknet ist, mit dem gleichen Gewichte wohl verkohlten Weinsteins (schwarzen Flusses) recht innig gemengt und, mit einer Schicht von grobem Kohlenpulver bedeckt, in einem verschlossenen Tiegel einer einstündigen mässigen Rothglühhitze ausgesetzt. Die erkaltete Masse, welche alles Selen als Selenkalium enthält, wird in einer warmen Reibschale rasch zerrieben und auf einem Filter mit wohl ausgekochtem siedendheissem Wasser so lange ausgewaschen, als das Wasser noch gefärbt abläuft. Man hat hierbei dar-

[1]) Archiv d. Pharm. [2.] Bd CI, S. 25.

auf zu achten, dass der Trichter stets mit Wasser vollgefüllt ist, um die Masse möglichst vor dem Zutritt der Luft zu schützen. Die erhaltene rothbraune Lösung von Selenkalium lässt man einige Tage lang in flachen Schalen an der Luft stehen, wobei sich das Selen hauptsächlich an der Oberfläche als eine dünne röthlich schwarze halbmetallische Kruste abscheidet, die man öfters zerstört um den Luftzutritt zu befördern. Nachdem die Flüssigkeit farblos geworden ist, und sich also alles Selen ausgeschieden hat, sammelt man das Selen auf einem Filter, und unterwirft dasselbe nach dem Auswaschen und Trocknen der Destillation, wodurch man es vollkommen rein erhält. In der Regel bleibt in der Retorte noch etwas Selenmetall zurück. Nach Beringer erhält man auf diese Weise den ganzen Selengehalt des Erzes. Eine unbedeutende Menge bleibt zwar in der Flüssigkeit, wahrscheinlich als selenigsaures Kali, zurück, welches sich jedoch sehr leicht daraus gewinnen lässt durch Sättigen der Flüssigkeit mit schwefliger Säure, Erhitzen und nachherige Uebersättigung mit Chlorwasserstoffsäure (Wöhler). — Man kann auch das gepulverte mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure ausgezogene Selenblei durch Digestion mit Salpetersäure in selenigsaures Bleioxyd verwandeln, und dieses nach dem Verdampfen der überschüssigen Salpetersäure mit Schwefelsäure digeriren, wobei unter Bildung von schwefelsaurem Bleioxyd die selenige Säure frei wird. Nach Zusatz von heissem Wasser fällt man das Selen durch schwefligsaures Ammoniumoxyd. — Nach Mitscherlich mengt man das von kohlensauren Salzen befreite Selenblei mit dem gleichen Gewichte salpetersauren Natrons, trägt das Gemenge nach und nach in einen glühenden Tiegel und zieht die geschmolzene Masse mit siedendem Wasser aus. Der ganze Selengehalt befindet sich in Form von selensaurem Natron neben salpetersaurem und salpetrigsaurem Natron in Lösung. Zur Zerstörung des letzteren Salzes kocht man die Lösung mit Salpetersäure rasch ein, wobei sich Krystalle von wasserfreiem selensauren Natron absetzen. Aus der noch heiss abgegossenen Mutterlauge krystallisirt beim Erkalten salpetersaures Natron aus; beim weiteren Concentriren der Mutterlauge hiervon erhält man wieder eine Krystallisation von selensaurem Natron, dessen heiss abgegossene Mutterlauge salpetersaures Natron giebt u. s. f., bis die Flüssigkeit aufgearbeitet ist. Das erhaltene selensaure Natron, dem etwas schwefelsaures Salz beigemengt ist, erhitzt man mit Salmiak, und erhält beim nachherigen Ausziehen der Masse mit Wasser das reine Selen als Rückstand (Mitscherlich). — Beim Verdünnen von Schwefelsäure, welche aus selenhaltigen Erzen bereitet ist, namentlich des Kraslitzer Vitriolöls, mit Wasser scheidet sich das Selen als rothes Pulver ab, und kann nach dem Auswaschen durch Destillation rein erhalten werden.

Das Selen zeigt in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften grosse Uebereinstimmung mit dem Schwefel. Es kann, wie diese in verschiedenen allotropischen Zuständen auftreten, wonach es entweder bleigrau, körnig-krystallinisch, oder dunkelroth glasig amorph erscheint. Es kommt in der Regel in Gestalt 3 Zoll langer und federspuldicker Cylinder in den Handel, früher in Medaillen mit Berzelius Brustbild. Lässt man das Selen, nachdem es vorher bis zum Sieden erhitzt war, erkalten, so nimmt es eine spiegelnde Oberfläche, von dunkler ins Rothbraune fallender Farbe an, zeigt vollständigen Metallglanz und sieht polirtem Blutstein ähnlich; im Bruche ist es muschelig, von blei-

grauer Farbe und ebenfalls vollkommen metallglänzend. Schreitet die Erkaltung nur langsam fort, so zeigt das Selen keine spiegelnde Oberfläche sondern wird uneben, körnig und von bleigrauer Farbe, mit mattem, feinkörnigem Bruche. Durch Umschmelzen und rasches Abkühlen erhält es sein ursprüngliches Ansehen wieder. Das Selen ist im Allgemeinen nicht sehr geneigt krystallinische Formen anzunehmen; wenn man dasselbe sich langsam aus einer Lösung von Ammoniumselenhydrat abscheiden lässt, so bildet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine dünne metallische Haut, welche auf der oberen Seite eben und von hellbleigrauer Farbe ist, während die untere Fläche dunkelgrau und glimmerartig erscheint und unter dem Mikroskope ziemlich deutliche glänzende quadratische Säulen erkennen lässt; bisweilen scheiden sich auch im Inneren der Flüssigkeit an den Glaswänden des Gefässes dendritische Vegetationen prismatischer Krystalle mit zugespitzten Enden aus, an welchen jedoch keine näher bestimmbare Form beobachtet wurde (Berzelius). Fröbel erhielt auf diese Weise rhombische Säulen mit abgestumpften Ecken und Seitenkanten. Durch Sublimation des Selens oder auch durch Abkühlung einer gesättigten Lösung des Selens in Schwefelsäure erhielt Frankenheim Prismen, welche in das klinorhombische System zu gehören schienen; Pleischl giebt an, durch Sublimation nadelförmige, denen des Schwefels ähnliche Krystalle erhalten zu haben. Das Selen krystallisirt, nach Mitscherlich, im klinorhombischen Systeme. Um deutliche Krystalle zu erhalten, löst man, nach Mitscherlich, das Selen in Schwefelkohlenstoff. 100 Thle. desselben lösen bei dem Siedepunkt 0,1, bei 0° C. 0,016 Thle. Selen auf. Die grössten Krystalle von 1mm Länge erhält man durch längere Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf fein zertheiltes Selen in einer zugeschmolzenen Glasröhre bei öfterem Erwärmen und Wiederabkühlen. Diese Krystalle lösen sich auch nach dem Erhitzen auf 100° C. leicht in der erforderlichen Menge Schwefelkohlenstoff auf. Bei 150° C. dagegen werden sie fast schwarz und sind dann in Schwefelkohlenstoff vollkommen unlöslich. Schmilzt man diese Masse hierauf und lässt rasch erkalten, so löst sie sich wieder vollkommen in Schwefelkohlenstoff auf (Mitscherlich). Das specif. Gewicht des Selens ist verschieden je nach den verschiedenen allotropischen Zuständen (s. S. 796). Das Selen ist spröde, wie Glas, wird vom Messer geritzt und lässt sich leicht pulvern. Es ist ein schlechter Leiter der Wärme. Nach Berzelius leitet das Selen weder die Elektricität, noch wird es durch Reiben elektrisch; v. Bonsdorff beobachtete jedoch, dass es beim Reiben in sehr trockener Luft idioelektrisch wird, und Knox fand, dass das geschmolzene Selen den elektrischen Strom einer Batterie von 60 Elementen leitete. Nach den neuesten Untersuchungen von Hittorf ist das amorphe Selen ein Nichtleiter der Elektricität; das körnige dagegen leitet die Elektricität weit besser, und sein Leitungsvermögen nimmt bei steigender Temperatur rasch zu.

Je nach den verschiedenen allotropischen Modificationen zeigt das Selen ein verschiedenes Aussehen. Aus einer Lösung von seleniger Säure durch Zink oder schweflige Säure in der Kälte gefällt, bildet das Selen prächtig scharlachrothe Flocken und überzieht die Glaswände des Gefässes mit einer goldglänzenden dünnen Haut. Wird dieser hydratische Niederschlag bei gelinder Temperatur getrocknet, so giebt er ein dunkelrothes Pulver; erhitzt man denselben dagegen noch im feuchten, hydratischen Zustande auf ungefähr 80° C., so entweicht das Wasser

und der Niederschlag zieht sich zu einer dunkelbleigrauen Masse von sehr geringem Volumen zusammen. Dieselbe Veränderung findet auch statt beim Erhitzen der Flüssigkeit, in welcher der rothe Niederschlag suspendirt ist; der vorher sehr voluminöse Niederschlag sinkt zu einem schweren schwarzen Pulver zusammen. Das Selen giebt beim Reiben ein dunkelrothes Pulver, welches an einigen Stellen leicht zusammenbackt, Politur annimmt und grau metallglänzend wird; in dünnen Schichten ist es durchsichtig mit dunkelrubinrother Farbe. In der Wärme wird es weich, bei 100° C. ist es halbflüssig und schmilzt endlich bei höherer Temperatur zu einer dunkelbleigrauen zähflüssigen Masse. Während der Abkühlung erhält es sich lange in diesem weichen Zustande, und kann dann, wie Siegellack, zu langen schmalen sehr biegsamen Fäden ausgezogen werden, welche bei einiger Breite und hinlänglicher Dünne die Durchsichtigkeit am besten zeigen. Ein solcher Faden ist im zurückgeworfenen Lichte grau und metallglänzend, im durchfallenden Lichte dagegen klar und rubinroth. Giesst man das geschmolzene Selen auf Porcellan oder noch besser auf ein Spiegelglas, von dem es sich nach dem Erkalten leicht ablösen lässt, so besitzt es, nach Marx, ein Vermögen das Licht zu reflectiren und zu polarisiren, welche das des Schwefels übertrifft und dem des Diamants nahe kommt.

Die beiden bis jetzt mit Sicherheit beobachteten allotropischen Zusände des Selens sind der krystallinische (α Selen) und der amorphe (β Selen); in dem ersteren wird dasselbe erhalten beim langsamen Erkalten des geschmolzenen Selens, und zeigt dann einen feinkörnigen Bruch; das beim raschen Erkalten erhaltene Selen mit glasigem Bruche gehört der β Modification an. Hittorff, welcher sich zuletzt mit diesem Gegenstande genauer beschäftigte, hat beobachtet, dass das α Selen bei 217° C., und zwar ohne vorher zu erweichen, aus dem festen in den flüssigen Zustand übergeht. Lässt man die Masse an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur erkalten, so durchläuft sie alle Grade der Weichheit, bis sie allmälig unterhalb 50° C. als amorphes Selen erhärtet; beobachtet man während des Erkaltens ein eingetauchtes Thermometer, so ist nirgends ein Stillstand zu bemerken. Das amorphe Selen erhält sich bei gewöhnlicher Temperatur unverändert in diesem Zustand, ohne, wie der Schwefel, in die α Modification nach und nach überzugehen. Dieser Uebergang findet jedoch statt, wenn man es einige Zeit auf 80° bis 217° C. erwärmt, am schnellsten bei einer Temperatur von 125° bis 180° C., und es findet dabei eine sehr beträchtliche Wärmeentwickelung statt, woraus sich ergiebt, dass das amorphe Selen mehr latente Wärme enthält, als das krystallinische. Hittorf beobachtete, als er 20 Grm. β Selen, in welches ein Thermometer eingeschmolzen war, in einem Oelbade über 125° C. erwärmte, dass das Quecksilber rasch um 40° bis 50° C. höher stieg, als die Temperatur des Oels betrug, und dass es dann ebenso rasch wieder auf die Temperatur des letzteren fiel. Diese Wärmeentwickelung ist noch bei weitem auffallender, wenn man das Selen mit einem schlechteren Wärmeleiter als Oel umgiebt; so beobachtet man beim Erhitzen des β Selens in einem Luftbad auf 125° bis 130° C. ein sehr rasches Steigen des Quecksilbers auf 210° bis 215° C. Das rothe Selen, wie es aus der selenigen Säure durch schweflige Säure, Zinnchlorür, Zink oder Eisen gefällt wird, wie es ferner aus dem Selenwasserstoff sich an der Luft absetzt oder auch aus der Lösung in Schwefelsäure durch

Wasser niedergeschlagen wird, ist amorphes (β) Selen, während hingegen das aus Lösungen von Selenkalium oder Selenammonium beim Stehen an der Luft sich absetzende Selen der α Modification angehört (Hittorf). Regnault konnte beim Selen keinen bestimmten Schmelz- oder Erstarrungspunkt beobachten.

Nach Mitscherlich lässt sich der Uebergang des amorphen Selens in die krystallinische Modification dann am besten beobachten, wenn man grössere Mengen von Selen in einem Kolben schmilzt und über 217° C. erhitzt, dann rasch auf 180° bis 190° C. erkalten lässt, und einige Zeit bei dieser Temperatur in einem Luftbade erhält, wo das Selen alsbald, unter Erhöhung der Temperatur um 20° C., krystallinisch körnig wird. Die so erhaltene Modification ist in Schwefelkohlenstoff unlöslich, während das rasch erkaltete Selen darin löslich ist. Erhitzt man das aus Schwefelkohlenstoff krystallisirte Selen in einem Luftbade bis 200° C., so schmelzen die Krystalle und verwandeln sich beim raschen Abkühlen in eine glasige Masse. Das krystallinisch körnige, sowie das aus Selenkalium krystallisirte Selen erleiden, nach Mitscherlich, bei 200° C. keine Veränderung. Das in Schwefelkohlenstoff unlösliche Selen besitzt eine viel dunklere Farbe als das lösliche. Das glasige Selen erhält sich jahrelang unverändert. Lässt man amorphes, durch Reduction der selenigen Säure mittelst schwefliger Säure erhaltenes Selen einige Wochen lang mit Schwefelkohlenstoff in Berührung, so verwandelt es sich vollständig in krystallinisches Selen welches wieder vollständig in Schwefelkohlenstoff löslich ist. Das glasige Selen zeigt diese Umwandlung nicht. Nach Mitscherlich ist das krystallinisch körnige Selen und das aus der Selenkalium- und Selennatriumlösung krystallisirte identisch, aber wesentlich verschieden von dem aus Schwefelkohlenstoff krystallisirten Selen. Diese beiden Modificationen verhalten sich, nach Mitscherlich, zu einander, wie der klinorhombische und rhombische Schwefel.

Je nachdem das Selen in der krystallinischen oder amorphen Modification auftrittt, zeigt es auch eine Verschiedenheit des specifischen Gewichtes; dasselbe beträgt, nach Schaffgotsch, bei dem amorphen Selen, welches möglichst frei von eingeschlossenen Luftblasen ist, 4,276 bis 4,286 bei 20° C., bei dem krystallinischen 4,796 bis 4,805; das specifische Gewicht des blutrothen flockigen Selens, wie es aus der Lösung in wässerigem schwefligsauren Natron durch Säuren abgeschieden wird, beträgt, nach Schaffgotsch, 4,245 bis 4,275; solches, das durch Erwärmen in Wasser auf 50° C. grauschwarze Färbung angenommen hatte, ergab ein specif. Gew. von 4,250 bis 4,277. Die Krystalle, welche sich aus Selenkalium und Selenammonium beim Stehen an der Luft abscheiden, haben, nach Hittorf, das specif. Gew. von 4,808 bei 15° C., nach Mitscherlich 4,760 bis 4,788. Die aus Schwefelkohlenstoff erhaltenen Krystalle zeigen, nach Mitscherlich, vor dem Erwärmen das specif. Gewicht = 4,46 bis 4,509 bei 15° C., nach dem Erwärmen 4,7. Die specifische Wärme des krystallisirten Selens zwischen 98° und 20° C. = 0,0762, bei + 7° bis — 20° C. aber = 0,0732; die des amorphen Selens zwischen 77° und 18° C. = 0,1026, zwischen + 8° und — 27° C. = 0,0746.

Erhitzt man das Selen in einem Destillationsapparate bis nahe zum Rothglühen, so geräth es ins Kochen, nach Mitscherlich siedet es bei 700° C.; der Selendampf ist gelb, die Farbe steht in der Mitte zwischen der des Chlors und des Schwefels, es condensirt sich im Halse

der Retorte zu schwarzen metallglänzenden Tropfen. Beim Erhitzen an offener Luft oder in weiten Gefässen setzt sich das Selen in Form eines zinnoberrothen Pulvers (Selenblumen, analog den Schwefelblumen) ab. Der Selendampf selbst zeigt keinen Rettiggeruch; dieser tritt erst in Folge einer Oxydation zu Selenoxyd ein. Das specifische Gewicht des Dampfes ist von Deville [1]) bei 860° C. zu 8,2, bei 1040° C. zu 6,37 gefunden, er glaubt, dass über 1200° bis 1400° C. das specif. Gew. des Selendampfes analog dem des Schwefeldampfes = 5,4 sein würde.

Das Selen wird von Salpetersäure und Königswasser gelöst und gleichzeitig oxydirt; es bildet sich hierbei jedoch nicht, wie beim Schwefel, die höchste Oxydationsstufe, sondern der Hauptsache nach wenigstens immer nur selenige Säure. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Selen, nach Magnus, mit grüner Farbe, ohne Zersetzung der Säure und ohne Oxydation des Selens; nach Fischer entsteht jedoch hierbei etwas schweflige Säure. Durch Wasser wird es daraus wieder mit rother Farbe niedergeschlagen. Von Kalilauge wird das Selen, wie der Schwefel, aufgelöst, unter Bildung von Selenkalium und selenigsaurem Kali. Lässt man diese Lösung längere Zeit an der Luft stehen, so oxydirt sich das Kalium auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffs zu Kali, und das Selen scheidet sich in kleinen glänzenden Krystallen aus. Beim Schmelzen des Selens mit salpetersauren Alkalien bilden sich selensaure Salze. *Gr.*

Selen soll nach del Rio bei Culebras in Mexico vorkommen, bräunlich-schwarz ins Bleigraue, in dünnen Splittern roth durchscheinend; spec. Gew. = 4,3; Härte = 2,0 [2]). *K.*

Selen, Bestimmung und Trennung. Im freien Zustande erkennt man das Selen an den dasselbe charakterisirenden Eigenschaften; in seinen Verbindungen wird dasselbe im Allgemeinen am schnellsten vor dem Löthrohre auf Kohle erkannt, indem die Selenmetalle in der äussern und die selenigsauren und selensauren Salze in der inneren Flamme einen Geruch nach verfaultem Rettig entwickeln. Bei der Behandlung eines Selenmetalles in der äusseren Flamme wird die Kohle in der Regel in einiger Entfernung von der Probe mit einem stahlgrauen, schwach metallisch glänzenden Anflug von Selen beschlagen, welcher sich mit der Oxydationsflamme leicht von einer Stelle zur anderen treiben lässt; bei Berührung mit der Reductionsflamme giebt er einen blauen Schein. Wenn man Selenmetalle in einer an beiden Seiten offenen Glasröhre erhitzt, so gelingt es leicht, bei einer gewissen Neigung der Röhre einen Theil des Selens als solches mit rother Farbe zu sublimiren, während das Metall sich oxydirt. Häufig bildet sich hierbei auch selenige Säure, welche sich in Form eines krystallinischen Netzes in dem kälteren Theile der Röhre absetzt.

Zur quantitativen Bestimmung des Selens wählt man je nach der Beschaffenheit der zu analysirenden Verbindung verschiedene Methoden. Befindet sich das Selen in Form von seleniger Säure und selenigsauren Salzen in Auflösung, so säuert man die Lösung durch Chlorwasserstoffsäure an, und versetzt dieselbe mit der Lösung eines schwefligsauren Alkalis. Hierdurch wird das Selen in den meisten Fällen in ganz kurzer Zeit reducirt, und scheidet sich in Form eines

---

[1]) Compt. rend. de l'acad. T. XLIX p. 241. — [2]) Hausmann's Handb. d. Min. Bd. II, S. 1555.

zinnoberrothen Pulvers ab, welches lange in der Flüssigkeit suspendirt bleibt. Beim Erhitzen der Flüssigkeit bis zum Sieden ballt sich das reducirte Selen zu einem sehr geringen Volumen zusammen und färbt sich dabei schwarz. Man wiederholt die Behandlung mit schwefligsaurem Alkali so oft, bis bei einem neuen Zusatze desselben keine rothe Färbung mehr entsteht, bringt alsdann das reducirte Selen auf ein gewogenes Filter, wäscht gut aus, trocknet dasselbe sehr vorsichtig, bis keine Gewichtsverminderung mehr stattfindet, und bestimmt darauf das Gewicht des Niederschlages. Da in manchen Fällen die Reduction des Selens etwas langsam erfolgt, so ist es in jedem Falle zu empfehlen, die Flüssigkeit, aus welcher sich die grösste Menge des Selens bereits ausgeschieden hat, von Neuem mit schwefligsaurem Alkali zu versetzen und längere Zeit an einem warmen Orte stehen zu lassen. — Enthält die Auflösung gleichzeitig noch Salpetersäure, so muss diese vor dem Zusatze des schwefligsauren Alkalis durch Chlorwasserstoffsäure zerstört werden.

Hat man das Selen als Selensäure in Lösung, so kann man gleichfalls die eben beschriebene Reductionsmethode einschlagen, jedoch erst nachdem die Selensäure durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure bis zum Aufhören der Chlorentwickelung vollständig in selenige Säure übergeführt ist. Da es jedoch schwierig ist, die Selensäure auf diese Weise ganz vollständig zu reduciren, so ist es meistens vorzuziehen, die Selensäure durch ein Barytsalz zu fällen und als selensauren Baryt zu bestimmen. Zu diesem Zweck säuert man die Lösung des selensauren Salzes mit Salpetersäure an und versetzt sie alsdann mit einer Auflösung von salpetersaurem Baryt. Der so erhaltene selensaure Baryt wird, wie der schwefelsaure Baryt, sehr sorgfältig ausgewaschen und geglüht; nach dem Glühen berechnet man aus dem Gewichte desselben den Gehalt an Selensäure. — Befindet sich neben der Selensäure noch Chlorwasserstoffsäure in der Lösung, so muss ein Erwärmen der letzteren vermieden werden, weil sonst ein Theil der Selensäure reducirt werden könnte; in der Kälte jedoch können beide ganz gut neben einander bestehen. Man kann daher zur Fällung der Selensäure auch ohne Nachtheil Chlorbarium anwenden, wenn man die Flüssigkeit nicht erhitzt, und man hat dabei noch den Vortheil, dass sich der Niederschlag viel leichter auswaschen lässt, als wenn salpetersaurer Baryt zur Fällung verwendet wurde. — Um sicher zu sein, dass in einer zu untersuchenden festen Verbindung neben der Selensäure nicht auch noch selenige Säure enthalten ist, welche letztere aus einer salpetersauren Lösung nicht gefällt werden würde, schmilzt man dieselbe mit einem Gemenge von Salpeter und Potasche oder Soda in einem Platintiegel, um die selenige Säure völlig in Selensäure überzuführen.

Trennung des Selens von den häufiger damit vorkommenden Metallen. Man kann die Selenmetalle durch Salpetersäure oder Königswasser, oder auch durch Chlorwasserstoffsäure mit einem Zusatze von chlorsaurem Kali auflösen, wobei man in allen Fällen eine Auflösung von selenigsaurem Metalloxyd erhält. Da die Oxyde mehrerer der hierher gehörigen Metalle, namentlich des Quecksilbers und Silbers, durch schweflige Säure und schwefligsaure Alkalien reducirt werden, so ist zur Trennung der selenigen Säure von diesen Oxyden in jedem Falle folgende Methode zu empfehlen: Man übersättigt die saure Lösung mit Ammoniak, und versetzt sie mit Schwefelammonium, worin sich Schwefelselen auflöst, während die Schwefelverbindungen

der übrigen Metalle gefällt werden. Nachdem man das Ganze längere Zeit an einem mässig warmen Orte hat stehen lassen, filtrirt man die Schwefelmetalle, wäscht mit schwefelammoniumhaltigem Wasser aus und bestimmt die Menge der darin enthaltenen Metalle. Die Auflösung in Schwefelammonium säuert man durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure oder Essigsäure schwach an, und schlägt auf diese Weise das Schwefelselen nieder, welches nach dem Filtriren und Auswaschen oxydirt wird. Enthält der Schwefelammoniumniederschlag neben anderen Schwefelmetallen auch Schwefelquecksilber, so ist es nöthig, erst nach dem vollständigen Erkalten die Schwefelmetalle von der Auflösung des Schwefelselens abzufiltriren.

Zur Oxydation des Schwefelselens kann man dasselbe noch nass vom Filter nehmen und mit Königswasser oder Chlorwasserstoffsäure und chlorsaurem Kali so lange digeriren, bis das Selen vollständig aufgelöst ist, worauf man die Lösung nöthigen Falls so lange mit Chlorwasserstoffsäure digerirt, bis die Salpetersäure vollständig zerstört ist, und alsdann das Selen durch schwefligsaures Alkali fällt. Besser jedoch lässt sich die Oxydation des Schwefelselens auf folgende Weise bewerkstelligen. Man bringt dasselbe in ein geräumiges durch einen Kork verschliessbares Glas, und befeuchtet es darin mit soviel Wasser, dass dasselbe eine Schicht von einigen Linien über dem Schwefelselen bildet, leitet dann durch den durchbohrten Kork so lange einen langsamen Strom von Chlorgas hinein, bis sowohl das Selen, als auch der Schwefel sich vollständig aufgelöst haben. Um einem Verluste durch etwaige Verflüchtigung einer geringen Menge von Chlorselen mit dem überschüssigen Chlorgas vorzubeugen, leitet man das weggehende Gas durch eine zweite Wasser enthaltende Flasche. Sobald das Selen vollständig aufgelöst ist, verdünnt man die Flüssigkeit mit vielem Wasser, und leitet noch eine Zeit lang Chlorgas hindurch, bis dasselbe im Ueberschusse vorhanden ist. Die so erhaltene Auflösung von Selensäure wird in der Kälte durch eine Lösung von Chlorbarium gefällt und als selensaurer Baryt bestimmt.

Eine andere Methode der Trennung des Selens von den Metallen, welche in vielen Fällen vor der vorigen bei weitem den Vorzug verdient, und namentlich bei der Analyse von Selenblei enthaltenden Mineralien anzurathen ist, besteht darin, dass man Chlorgas über die Verbindung leitet und das flüchtige Chlorselen durch Erhitzen von den nichtflüchtigen Chlormetallen abdestillirt. Man bedient sich hierzu des bei der Analyse der Schwefelmetalle beschriebenen Apparates (s. d. Bd. Fig. 49, S. 444). Die Glaskugel *e* enthält die abgewogene Menge der Selenverbindung, man erwärmt dieselbe, nachdem der Apparat vollständig mit Chlorgas gefüllt ist, durch die kleinste Flamme, welche man mit einer Berzelius'schen Lampe hervorbringen kann, wobei das Chlorselen sich sofort verflüchtigt. Die im Anfange sich bildende pomeranzengelbe ölige Flüssigkeit von Selenchlorür fliesst durch die Röhre in die zu $^1/_3$ mit Wasser angefüllte Flasche *f*, worin sich durch Zersetzung des Chlorürs Selen absetzt, welches jedoch im Verlaufe der Operation durch das fortwährend zugeführte Chlor zum grössten Theile wieder aufgelöst wird, während allerdings oft ein kleiner Theil desselben in Gestalt von Kügelchen der Einwirkung des Chlorgases hartnäckig widersteht. Später bildet sich indessen nur Selenchlorid, welches sich in der rechtwinkelig gebogenen Röhre condensirt. Damit sich diese nicht verstopft, ist es nöthig, das entstandene Selenchlorid von Zeit zu Zeit durch die

Flamme einer kleinen Spirituslampe weiter nach der Flasche zu treiben. Wenn sich kein neues Selenchlorid mehr bildet, so lässt man die Kugel allmälig erkalten, verdünnt die Flüssigkeiten in den Flaschen *f* und *h* mit Wasser und leitet noch längere Zeit einen langsamen Strom von Chlorgas hindurch, worauf man schliesslich den das Selenchlorid enthaltenden Theil der Röhre mit einer scharfen Feile abschneidet, in die Flasche *f* fallen lässt, und diese schnell verschliesst. Das Chlorid löst sich rasch unter Zersetzung als Selensäure auf, welche letztere am besten gradezu durch Chlorbarium gefällt wird. Um sicher zu sein, ob alles Selen vollständig als selensaurer Baryt gefällt ist, thut man gut, aus dem Filtrate desselben durch Schwefelsäure den überschüssigen Baryt auszufällen, die davon abfiltrirte Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure längere Zeit zu kochen und darauf mit schwefliger Säure zu behandeln. — Enthält die Selenverbindung Blei, so darf man bei der Behandlung mit Chlorgas nur sehr mässig erhitzen, weil sonst etwas Chlorblei mit dem Chlorselen verflüchtigt werden könnte. Bei Anwesenheit von Quecksilber verflüchtigt sich das gebildete Quecksilberchlorid mit dem Selenchlorid und man hat beide Verbindungen in der Flasche *f* in Lösung; nachdem man nun die Selensäure durch Chlorbarium und den überschüssigen Baryt durch Schwefelsäure ausgefällt hat, schlägt man das Quecksilber am besten durch ameisensaures Natron als Chlorür nieder.

Die Selenmetalle können auch auf die Weise analysirt werden, dass man das fein gepulverte Mineral mit einem Gemenge von Salpeter und Soda in einem Platintiegel schmilzt, wodurch das Selen vollständig in Selensäure verwandelt wird. Oder man schmilzt die Verbindung mit 3 Thln. Soda und 3 Thln. Schwefel in einem Porcellantiegel über der Spirituslampe, behandelt die geschmolzene Masse mit Wasser, wobei die in dem Schwefelnatrium unlöslichen Schwefelmetalle zurückbleiben, während sich das Selen als Schwefelselen darin auflöst. Man schlägt dasselbe durch Uebersättigen der Lösung mit einer verdünnten Säure nieder und oxydirt es nach einer der vorher beschriebenen Methoden.

Bei der Trennung des Selens von Schwefel kommt es wesentlich darauf an, in welcher Form beide vorhanden sind. Kommen Schwefelsäure und selenige Säure oder die Salze beider in einer Auflösung vor, so können beide nach Zusatz von Chlorwasserstoffsäure durch Chlorbarium getrennt werden. Nachdem sich der schwefelsaure Baryt abgeschieden hat, reducirt man die selenige Säure des in Lösung befindlichen selenigsauren Baryts durch schweflige Säure oder schwefligsaures Alkali, und bestimmt das Gewicht des reducirten und getrockneten Selens. — Befinden sich Selensäure oder selensaure Salze neben Schwefelsäure oder schwefelsauren Salzen, so reducirt man die Selensäure durch vorsichtiges Kochen mit Chlorwasserstoffsäure, bis kein Chlorgeruch mehr bemerkbar ist, zu seleniger Säure und verfährt dann wie oben erwähnt wurde. Ist jedoch die Selensäure in Form eines in Säuren unlöslichen Salzes vorhanden, so gelingt die Reduction mittelst Chlorwasserstoff nur schwierig, und es ist in diesem Falle die von Berzelius vorgeschlagene in allen Fällen anwendbare Methode hier zu wählen. Befinden sich beide Säuren in Lösung, so schlägt man sie durch Chlorbarium nieder; in dem Falle, als die Lösung concentrirt ist, muss sie verdünnt werden, da die Selensäure in einer

verdünnten Auflösung durch Chlorwasserstoffsäure nicht reducirt wird. Sind Selensäure und Schwefelsäure in Form von neutralen Salzen in Lösung, so muss letztere verdünnt und nach Zusatz von verdünnter Chlorwasserstoffsäure mit Chlorbarium gefällt werden. Das Gemenge von selensaurem und schwefelsaurem Baryt wird nach dem Auswaschen schwach geglüht und gewogen. Hierauf erhitzt man eine gewogene Menge davon in einem Strome von Wasserstoffgas in einer Kugelröhre, wobei der selensaure Baryt, bisweilen unter Feuererscheinung, zu Selenbarium reducirt wird, während der schwefelsaure Baryt unverändert bleibt. Nach vollständig erfolgter Reduction behandelt man die erkaltete Masse mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure unter einem Rauchfange, wobei das Selen in Form von Selenwasserstoffgas entweicht. Aus der von dem schwefelsauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man die Menge des mit der Selensäure verbunden gewesenen Baryts durch Fällen mit Schwefelsäure und berechnet daraus die Menge der vorhanden gewesenen Selensäure. Als die zuverlässigste Methode, die Selensäure neben Schwefelsäure zu bestimmen, empfiehlt Wohlwill,[1] das gewogene Gemenge der Barytsalze beider Säuren mit kohlensaurem Natron-Kali zu schmelzen und nach dem Auswaschen aus der Menge des kohlensauren Baryts und dem Gewicht von schwefelsaurem + selensaurem Baryt nach den Methoden der indirecten Analyse die Menge jeder der Säuren zu berechnen. Berechnet man z. B. die Quantität des schwefelsauren Baryts A, welche dem gefundenen kohlensauren Baryt entspricht, so findet man diese Menge kleiner als das Gewicht von dem Gemenge von schwefelsaurem und selensaurem Baryt B; multiplicirt man die Differenz von $B - A = d$ mit

$$\frac{140,5}{140,5 - 116,5} = \frac{140,5}{24} \quad (BaO \, . \, SeO_3 = 140,5 \,;\; BaO \, . \, SO_3 = 116,5),$$

so erhält man die Quantität von selensaurem Baryt in dem Gemenge. (Andere Arten der Berechnung s. unter Analyse indirecte, 2te Aufl. Bd. I, S. 831 u. folgd.).

Hat man Selenmetalle und Schwefelmetalle von einander zu trennen, wie dieses bei Mineralanalysen vorkommen kann, so ist es in den meisten Fällen am besten, solche Verbindungen durch Chlorgas, wie oben beschrieben, zu zersetzen. Die hierbei gebildeten Chlorverbindungen von Selen und Schwefel leitet man in Wasser und setzt das Durchleiten des Chlors so lange fort, bis alles aufgelöst und das Selen vollständig in Selensäure übergeführt ist. Ist noch etwas Schwefel ungelöst zurückgeblieben, so verdünnt man die Auflösung mit viel Wasser, und giesst sie von dem ungelösten Schwefel ab. In der Auflösung trennt man die Selensäure von der Schwefelsäure nach der oben erwähnten Methode.

Zur Trennung des Selens vom Tellur verwandelt man beide durch Schmelzen mit Salpeter und Soda in selensaure und tellursaure Salze, und fällt aus der mit Salpetersäure sauer gemachten Lösung derselben die Selensäure durch salpetersauren Baryt; der tellursaure Baryt bleibt in Lösung.

Sollen Selensäure und selenige Säure neben einander bestimmt werden, so fällt man zuerst die Selensäure aus der durch Salpetersäure sauer gemachten Flüssigkeit mittelst salpetersauren Baryts

[1]) Nach einer Mittheilung von Wöhler.

und bestimmt aus dem Filtrate die selenige Säure auf die eine oder andere vorhin beschriebene Weise. *Gr.*

Selenäthyl s. Aethylseleniet 2te Aufl. Bd. I, S. 309.

Selenaldin, Zersetzungsproduct des Aldehyd-Ammoniaks durch Selenwasserstoff (s. 2te Aufl. Bd. I, S. 422).

Selenantimon, Antimonselenid. Selen verhält sich ähnlich dem Schwefel zu Antimon. Durch Zusammenschmelzen in passenden Verhältnissen wird graues krystallinisches Antimonselenid $SbSe_3$ erhalten. Wird dieses mit Selen, kohlensaurem Natron und Kohle zusammengeschmolzen, so bildet sich ein dem Schlippe'schen Salz analoges und damit isomeres Selenosalz: $3 NaSe . SbSe_5 + 18 HO$, durch dessen Zersetzung Fünffach-Selenantimon als braunes Pulver erhalten wird.

Wird eine Lösung von Natriumsulfuret mit Antimonsulfid (SbS_3) und der nöthigen Menge Selen gekocht, so bildet sich ein Selen und Schwefel haltendes Schlippe'sches Salz $3 NaS . SbS_3Se_2 + 18 HO$ (Hofacker[1]).

Selenarsen. Beim Erhitzen von Arsen mit geschmolzenem Selen bildet sich Selenarsen, eine metallglänzende spröde Masse, von 4,75 specif. Gewicht, beim Zerreiben ein schwarzes Pulver gebend; die Masse enthält 57,0 Thle. Arsen auf 43,0 Thle. Selen, was nahe der Formel As_2Se_3 (berechnet 55,5 Thle. Arsen auf 44,4 Thle. Selen) entspricht (Little[2]).

Selenarsin ist als Synonym für Kakodylseleniet gebraucht (s. 2te Aufl. Bd. II. Abth. 1, S. 281).

Selenblausäure s. Selenocyanwasserstoff.

Selenblei, Selenbleiglanz, Bleiselenit, Clausthalit, Clausthalie, *Seleniuret of Lead*, nach H. Rose[3]) entsprechend der Formel PbSe, findet sich bei Tilkerode, Zorge, Lerbach und Clausthal am Harz, krystallinisch klein- bis feinkörnig, derb und eingesprengt, mit Spaltungsflächen parallel den Flächen des Hexaëders, ist bleigrau, metallisch glänzend, undurchsichtig, milde; specifisches Gewicht = 8,2 — 8,8; Härte = 2,5 — 3,0; Strichpulver grau.

Das Selenblei enthält auch zum Theil Selensilber oder Selenkobalt (daher Selenkobaltblei, Kobaltbleiglanz, Kobaltbleierz, *Séléniure de plomb et de cobalt*, *Seleniuret of Lead and Cobalt* genannt), wie es scheint als Beimengung. Im Kolben erhitzt, zerknistert es meist heftig, auf Kohle vor dem Löthrohre giebt es verdampfend unter Selengeruch und die Flamme blau färbend grauen, rothen und gelben Beschlag, schmilzt leicht, verflüchtigt sich und hinterlässt zuletzt keinen oder wenig Rückstand; mit Soda giebt es metallisches Blei; im Glasrohre bildet sich graues und rothes Sublimat. *K.*

Selenbleikupfer s. Selenkupferblei.

Selenbleispath, selenigsaures Bleioxyd, von der Grube Friedrichsglück im Glasbachgrunde am Thüringer Wald, nach Kar-

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVII, S. 6. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXII, S. 214. — [3]) Pogg. Annal. Bd. II, S. 415; Bd. III, S. 281.

sten[1]) wesentlich selenigsaures Bleioxyd enthaltend, bildet kleine Kugeln und traubige Massen mit fasriger Bildung im Inneren und einem deutlichen Blätterdurchgange, ist schwefelgelb, wachsglänzend mit Neigung in den Glasglanz, spröde und hat ein weisses Strichpulver. *K.*

Selenbromide. Selen und Brom vereinigen sich in verschiedenen Verhältnissen; die festeste Verbindung scheint zu entstehen bei Anwendung von 1 Thl. Selen auf 5 Thle. Brom. Lässt man gepulvertes Selen in kleinen Mengen auf Brom fallen, so findet die Vereinigung unter lebhaftem Zischen und starker Wärmeentwickelung statt, und die Verbindung erstarrt augenblicklich zu einer braunrothen bis orangerothen Masse, welche an der Luft raucht und dem Chlorschwefel ähnlich riecht. Beim Erhitzen verflüchtigt sich dieselbe unter partieller Zersetzung in Selen und Brom, und der unzersetzte Theil sublimirt als eine gelbe Masse. Durch Wasser wird dieselbe gelöst und zersetzt unter Bildung von Bromwasserstoffsäure und seleniger Säure (Serullas). *Gr.*

Selenchloride. Chlor und Selen verbinden sich direct mit einander; bis jetzt kennt man das Selenchlorür und das Selenchlorid.

Selenchlorür.

Syn. Halbchlorselen: Chlorselen im Minimum. Zusammensetzung: $Se_2\,Cl$. Diese von Berzelius entdeckte Verbindung entsteht, wenn man das trockene Selenchlorid mit Selen erwärmt; es bildet sich dann in Form einer dunkelgelben durchscheinenden Flüssigkeit, welche destillirt werden kann, aber viel weniger flüchtig ist, als die feste Verbindung. Nach Sacc[2]) erhält man das Selenchlorür, wenn man einen langsamen Strom von trockenem Chlorgase durch eine lange, mit Stücken von reinem und geschmolzenem Selen gefüllte Glasröhre streichen lässt, wobei man der Röhre eine sehr starke Neigung in der Richtung des Chlorstroms giebt. Die Einwirkung beginnt sehr bald, und die dabei freiwerdende Wärme reicht hin, um das Selenchlorür zu verflüchtigen, welches, nachdem es sich in den kälteren Theilen der Röhre verdichtet hat, in dicken Tropfen durch das offene Ende ausfliesst, und in einer vollkommen trockenen Vorlage aufgefangen wird.

Das Selenchlorür ist eine dunkelgelbe ölartige Flüssigkeit von stechendem Geruche; nach Berzelius ist dasselbe nicht sehr flüchtig, während es von Sacc als eine sehr flüchtige Verbindung beschrieben wird. In kaltes Wasser geworfen, bedeckt es sich mit rothen Efflorescenzen und erhält sich darin oft mehrere Tage lang flüssig; in heissem Wasser wird es auf der Stelle fest und zerlegt sich in Chlorwasserstoffsäure, selenige Säure und freies Selen. Diese Zersetzung ist jedoch selten ganz vollständig, indem das abgeschiedene Selen, wenn man es bei 100° C. trocknet, sehr häufig noch selenige Säure und Chlorwasserstoffsäure entwickelt, herrührend von mechanisch eingeschlossenem Selenchlorür.

Selenchlorid.

Syn. Selensuperchlorür. Zweifach-Chlorselen, Chlorselen im Maximum. Zusammensetzung: $Se\,Cl_2$. Von Berzelius entdeckt[3]). Zur Darstellung desselben leitet man trockenes Chlorgas durch

[1]) Pogg. Annal. Bd. XLVI, S. 277. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXIII, p. 124. — [3]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. IX, p. 225.

eine Kugelröhre mit geschmolzenem Selen; zuerst bildet sich das flüssige Selenchlorür, welches alsbald durch das im Ueberschuss zugeführte Chlor in eine feste weisse Masse von Selenchlorid übergeht. Dieses schrumpft beim Erhitzen ohne vorher zu schmelzen zusammen, verwandelt sich in ein gelbes dem selenigsauren Gase ähnliches Gas, und sublimirt in den kälteren Theilen des Gefässes in Form von kleinen feinen Krystallen. Bei fortgesetztem Erhitzen, wenn die Krystalle allmälig wärmer werden, vereinigen sich dieselben zu einer dichten halbgeschmolzenen weissen Masse, die beim Erkalten rissig wird. Das Selenchlorid löst sich in Wasser unter Wärmeentwickelung und schwachem Aufbrausen; die Lösung enthält Chlorwasserstoffsäure und selenige Säure. — Nach H. Rose geht beim Erhitzen eines selensauren Salzes mit Kochsalz und Schwefelsäure zuerst Selenchlorid mit freiem Chlor über, hierauf in grünen Dämpfen ein ölartiges Gemisch von seleniger Säure und Schwefelsäure.

Eine Verbindung von Selenchlorid mit seleniger Säure, ein Selenacichlorid, $Se€l_2 + SeO_2$ oder vielleicht $Se€lO$ entsteht, nach R. Weber[1]), wenn man in einem Glasröhrchen ein Gemisch von Selenchlorid und seleniger Säure erwärmt. Hierbei beobachtet man die Entwickelung eines weissen Dampfes, welcher sich leicht zu einer klaren farblosen Flüssigkeit von obiger Zusammensetzung verdichtet. Zur Darstellung dieser Verbindung bringt man in ein knieförmig gebogenes, an einem Ende verschlossenes Glasrohr gleiche Volume Selenchlorid und selenige Säure, schmilzt dann den anderen Schenkel ebenfalls zu und erwärmt hierauf den Theil des Rohrs gelinde, wo sich die selenige Säure befindet, und zuletzt auch den untern Theil desselben. Alsbald beobachtet man die Bildung weisser Nebel des Acichlorids. Die überschüssige selenige Säure bleibt nach der Verflüchtigung des Chlorids zurück. Das überdestillirte Acichlorid wird in den andren Schenkel zurückgegossen, nochmals mit der selenigen Säure erwärmt und davon abdestillirt. Die geringe Menge von Selenchlorid, welche bei der ersten Destillation mit übergeführt wurde, kommt auf diese Weise wieder mit seleniger Säure in Berührung. Aus diesem Grunde muss immer ein Ueberschuss von seleniger Säure zugegen sein; im andern Falle würde freies Selenchlorid zurückbleiben, von welchem aber das Acichlorid nur schwierig getrennt werden kann.

Das Selenacichlorid bildet sich ferner bei der Zersetzung des Selenchlorids durch wenig Wasser, und befindet sich deshalb immer in der Flüssigkeit, welche bei dem Zerfliessen des Selenchlorids an feuchter Luft entsteht. Das Selenacichlorid ist eine schwach gelblich gefärbte, an feuchter Luft rauchende Flüssigkeit von 2,44 specif. Gewicht. Sie siedet bei etwa 220° C., löst sich leicht in Wasser, wobei sie eine Zersetzung unter Abscheidung geringer Spuren von Selen und Bildung von Chlorwasserstoffsäure und seleniger Säure erleidet.

Das Selenchlorid vereinigt sich allmälig mit wasserfreier Schwefelsäure, namentlich wenn man beide Verbindungen in einem wohl verschlossenen Gefässe in einem warmen Zimmer mit einander in Berührung lässt, zu einem dicken, grüngelben Syrup, wobei die überschüssige Schwefelsäure unverbunden und krystallinisch bleibt. Die Vereinigung ist weder von einer Entwickelung von schwefliger Säure, noch von Chlor begleitet. Bei der Destillation dieses Syrups entweicht

[1]) Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. CVIII, S. 615.

zuerst bei gelinder Wärme die überschüssige Schwefelsäure, worauf der Rückstand in der Retorte beim Erkalten zu einer weissen Krystallmasse erstarrt, welche beim stärkeren Erhitzen zu einer hellbraunen Flüssigkeit schmilzt und unter Freiwerden von etwas Chlor, nicht aber von schwefliger Säure, einen rothgelben, dem der Untersalpetersäure ähnlichen Dampf entwickelt. Dieser letztere condensirt sich alsdann zu einem farblosen Syrup und endlich zu einer weissen wachsartigen Masse, welche durch nochmalige Rectification von noch anhängendem Chlor befreit wird. Sie zeigt einen constanten Siedepunkt von 187°C. und lässt sich vollständig und unverändert destilliren; in Wasser ist dieselbe leicht löslich und die Lösung enthält Chlorwasserstoffsäure, selenige Säure und Schwefelsäure (H. Rose[1]). Diese Verbindung enthält im Mittel 12,89 Proc. Schwefel und 36,88 Proc. Chlor und ist, nach H. Rose, zu betrachten als: $2(S Cl_3 . 5SO_3) + 5(Se Cl_2 . Se O_2)$; nach Berzelius ist sie vielleicht nichts anderes als: $Se Cl_2 + SO_3$, analog den Verbindungen der wasserfreien Schwefelsäure mit anderen Chloriden, von der ein kleiner Ueberschuss von Schwefelsäure nicht abgeschieden werden konnte.

Aluminiumchlorid-Selenchlorid, $Al_2 Cl_3 + Se Cl_2$, entsteht, nach R. Weber[2]), wenn man Selenchlorid, $Se Cl_2$, in einer geschlossenen Glasröhre gelinde mit Chloraluminium erwärmt. Die Verbindung schmilzt bei 100°C. und erstarrt beim Erkalten wieder unverändert zu einer dem Aluminiumchlorid-Schwefelchlorid ähnlichen Masse, welche sich bei stärkerem Erhitzen dunkler färbt, sich in der Röhre unzersetzt destilliren lässt, und sich in Wasser unter Erwärmung und Ausscheidung einer Spur von Selen löst. *Gr.*

Selencyanid oder Selencyan ist das noch nicht isolirte, dem Rhodan entsprechende Radical C_2NSe_2 in der Selencyanwasserstoffsäure und den Selenocyaniden. *Gr.*

Selencyanwasserstoffsäure. Selenblausäure, Wasserstoffselenocyanid. Zusammensetzung: $H Cy Se_2$. Von Crookes[3]) entdeckt. Zur Darstellung derselben suspendirt man fein zertheiltes Selencyanblei in einer erwärmten wässerigen Lösung desselben Salzes und leitet einen raschen Strom von Schwefelwasserstoffgas hindurch. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit muss zur Verjagung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs fast bis zum Sieden erhitzt und dann abermals filtrirt werden, um eine geringe Menge gefällten Selens davon zu trennen. Die so erhaltene Lösung der Selencyanwasserstoffsäure ist sehr sauer und erleidet sowohl durch Kochen, als auch beim Stehen an der Luft leicht Zersetzung, und lässt sich unzersetzt selbst im luftleeren Raume über Schwefelsäure nicht concentriren. Fast alle Säuren schlagen aus dieser Lösung augenblicklich Selen nieder, so dass Cyanwasserstoffsäure in Lösung bleibt. Die Selencyanwasserstoffsäure löst Eisen und Zink unter Wasserstoffentwickelung auf und verdrängt die Kohlensäure aus ihren Salzen. Alle ihre Salze können auf dem Wege directer Verbindung dargestellt werden (Crookes).

Ammoniumselenocyanid, Selencyanammonium entsteht durch Neutralisiren der freien Säure mit Ammoniak; es setzt sich in sehr kleinen leicht zerfliesslichen Nadeln ab.

---

[1]) Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. XLIV., S. 315. — [2]) Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. CIV, S. 421. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVIII, S. 177.

Bariumselenocyanid, Selencyanbarium wird erhalten durch Auflösen von kohlensaurem Baryt in Selencyanwasserstoffsäure und Concentriren der Lösung im Vacuum über Schwefelsäure.

Bleiselenocyanid, Selencyanblei: Pb Ꞓy Se_2. Diese Verbindung resultirt als citrongelber Niederschlag, wenn man essigsaures Bleioxyd zu einer Lösung von Selencyankalium setzt. Sie löst sich in siedendem Wasser unter Zersetzung eines geringen Antheils; die filtrirte Lösung reagirt neutral und setzt beim Erkalten schöne citrongelbe Nadeln ab, unlöslich in Alkohol. Das Salz verträgt eine Temperatur von 100° C., ohne zersetzt zu werden, allein wenn es feucht ist, nimmt es eine blassrothe Färbung an (Crookes).

Calciumselenocyanid, Selencyancalcium wird wie die Bariumverbindung erhalten, und krystallisirt in sternförmig gruppirten Nadeln.

Eisenselenocyanid, Selencyaneisen wurde von Crookes einmal bei der Darstellung von Selencyankalium durch Glühen von Selen mit Ferrocyankalium erhalten. Nach Behandlung der geschmolzenen Masse mit absolutem Alkohol in einem wohlverschlossenen Kolben zeigte sich beim Filtriren, dass die Flüssigkeit eine tief blutrothe Farbe angenommen hatte, welche bei Luftzutritt, unter Abscheidung von Selen, sehr bald wieder verschwand.

Kaliumselenocyanid, Selencyankalium: K Ꞓy Se_2. Schon Berzelius erwähnt, beim Schmelzen des Selens mit Ferrocyankalium ein dem Schwefelcyankalium sehr ähnliches Salz erhalten zu haben, welches indessen viel weniger beständig sei als jenes. Nach Wiggers bildet es sich auch beim Lösen von Selen in wässerigem Cyankalium. Crookes hat dasselbe genauer untersucht. Zur Darstellung des Selencyankaliums schmilzt man 1 Thl. Selen mit 3 Thln. trockenem Ferrocyankalium in einer Retorte zusammen, und digerirt die Masse mit absolutem Alkohol, welcher das Selencyankalium, cyansaure Kali und Cyankalium auflöst. Der Rückstand, welcher hauptsächlich aus Kohlenstoffeisen mit etwas Seleneisen besteht, wird durch Filtriren von der Lösung getrennt, mit absolutem Alkohol ausgewaschen und dann durch das Filtrat ein Strom von Kohlensäure geleitet, um das cyansaure Kali und das Cyankalium in doppelt-kohlensaures Salz zu verwandeln, welches in absolutem Alkohol unlöslich ist. Destillirt man hierauf die von dem doppelt-kohlensauren Kali abfiltrirte Flüssigkeit, so entweicht der Alkohol mit der Cyanwasserstoffsäure, Cyansäure und ihren Zersetzungsproducten, und das Selencyankalium bleibt zurück, welches im Vacuum über Schwefelsäure in nadelförmigen Krystallen anschiesst. Das Salz ist sehr zerfliesslich, reagirt stark alkalisch und bewirkt beim Auflösen in Wasser eine bedeutende Temperaturerniedrigung; es wird fast von allen Säuren und auch von Salzen mit schwachen Basen, wie schwefelsaures Eisenoxyd, unter Entwickelung von Cyanwasserstoffsäure und Abscheidung von Selen zersetzt, Chlor scheidet Selen ab unter Bildung von Chlorcyan. In einem verschlossenen Gefässe erhitzt, schmilzt es noch unter Rothglühhitze ohne Zersetzung zu einem farblosen Liquidum, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt, bei Luftzutritt dagegen wird es schon wenige Grade über 100° C. zersetzt (Crookes).

Magnesiumselenocyanid, Selencyanmagnesium trocknet zu einer gummiartigen Masse ein, anscheinend ohne krystallinische Structur.

Natriumselenocyanid, Selencyannatrium wird erhalten

durch Neutralisiren der Säure mit kohlensaurem Natron; es reagirt alkalisch, ist sehr löslich und schiesst im Vacuum in kleinen blätterigen Krystallen an.

Quecksilberselenocyanid, Selencyanquecksilber-Quecksilberchlorid, Hg Ɛy Se_2 + Hg Ɛl. Man erhält diese schöne Doppelverbindung, wenn man dem Selencyankalium einen Ueberschuss von Quecksilberchlorid zusetzt; wendet man die einzelnen Salze in sehr concentrirten Lösungen an, so wird das Ganze augenblicklich fest und bildet eine filzige Masse von gelblichen Krystallen. Diese wird mit kaltem Alkohol gewaschen und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Die Krystalle lösen sich nur schwierig und in geringem Maasse in kaltem Wasser, etwas leichter in heissem; in Alkohol, sowie in verdünnter Chlorwasserstoffsäure sind sie sehr leicht löslich; aus der chlorwasserstoffsauren Lösung scheidet sich indessen nach einiger Zeit Selen aus. Von Salpetersäure und Königswasser wird das Doppelsalz vollständig gelöst unter augenblicklicher Oxydation des freiwerdenden Selens. Die Krystalle sind wasserfrei und ertragen eine Temperatur von 100° C. ohne zersetzt zu werden; bei etwas höherer Temperatur aber findet Zersetzung statt, wobei sie sehr stark aufschwellen (Crookes).

Silberselenocyanid, Selencyansilber, Ag Ɛy Se_2, entsteht durch Fällen einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd mit Selencyankalium; so dargestellt, gleicht es dem Chlorsilber. Setzt man der Silberlösung vorher einen Ueberschuss von Ammoniak zu, so scheidet sich die Verbindung in kleinen, atlasglänzenden Krystallen ab. Das Salz schwärzt sich leicht am Licht, ist unlöslich in Wasser und fast unlöslich in Ammoniak und verdünnten kalten Säuren. Mit starken Säuren gekocht, wird es augenblicklich zersetzt, und bei Anwendung einer nicht oxydirenden Säure entsteht ein Niederschlag von Selen (Crookes).

Strontiumselenocyanid, Selencyanstrontium wird wie das Bariumsalz erhalten; es krystallisirt in deutlichen Prismen. *Gr.*

Selenerze werden im Allgemeinen diejenigen Minerale genannt, welche Selen enthalten. Das Selen ist entweder mit einem oder mehreren Metallen verbunden, ähnlich wie der Schwefel in den Schwefelmetallen, auch kommt zugleich Schwefel damit vor. Die Verbindungen entsprechen meist den analogen Schwefelverbindungen und haben oft auch Aehnlichkeit damit. Bis jetzt sind, einige zweifelhafte ausgenommen, vorgekommen:

Eukairit, Cu_2, Ag . Se,
Selenblei, Pb Se (Selenbleiglanz, Clausthalit),
Selenkupfer, Cu_2 Se (Berzelin),
Selenkupferblei, Cu_2, Pb . Se (Zorgit, Selenbleikupfer),
Selenquecksilber, Hg Se (Tiemannit),
Selenquecksilberblei, Pb, Hg . Se (Lerbachit),
Selenschwefelquecksilber, Hg . Se, S (Onofrit),
Selensilber, Ag Se (Selensilberglanz, Naumannit). *K.*

Selenfluorid, Se Fl_2, wird, nach Knox, erhalten beim Erhitzen von Fluorblei in Selendampf; das gebildete Selenblei bleibt zurück, während das Fluorselen in Krystallen sublimirt. Die Krystalle lassen sich in höherer Temperatur unzersetzt verflüchtigen, lösen sich in concentrirter Fluorwasserstoffsäure, werden aber durch Wasser sogleich in Fluorwasserstoffsäure und selenige Säure zersetzt. *Gr.*

Selenide, Seleniüre, Selenurete, Seleniete, Selenmetalle zum Theil. Diese Körperklasse umfasst im weiteren Sinne sämmtliche Verbindungen, welche Selen als elektronegativen Bestandtheil enthalten. Das Selen, zu der Amphigengruppe gehörend, und insbesondere ganz analog dem Schwefel sich verhaltend, giebt mit den elektropositiven Elementen den Sulfiden analoge Verbindungen, von welchen einige sauren, andere basischen Charakter besitzen. Die Verbindungen der ersten Art, zu welcher der Selenwasserstoff sowie diejenigen Selenmetalle gehören, deren entsprechende Sauerstoffverbindungen zur Classe der Säuren zählen, führen insbesondere den Namen Selenide oder Selenosäuren; die der zweiten Art dagegen, welche die Selenverbindungen mit Metallen, deren entsprechende Sauerstoffverbindungen Basen sind, umfassen, bezeichnet man als Selenurete, Seleniete oder Selenobasen. Aus der Vereinigung der Selenosäuren und Selenobasen resultiren die Selenosalze.

Die Selenide werden im Allgemeinen wie die entsprechenden Sulfide erhalten. In den meisten Fällen, wenn die Vereinigung auf trockenem Wege durch unmittelbares Zusammenschmelzen stattfindet, ist dieselbe von einer mehr oder minder beträchtlichen Wärmeentwickelung und Feuererscheinung begleitet, wie z. B. beim Kalium, Arsen, Antimon, Tellur, Wismuth, Zink, Zinn, Blei, Eisen, Kobalt, Kupfer, Platin und Palladium. Die Vereinigung von Selen und Kalium erfolgt sogar bei Anwendung eines Ueberschusses des letzteren unter Explosion. Die Selenalkalimetalle werden entweder auf trockenem Wege durch Erhitzen von reinen oder kohlensauren Alkalien mit Selen erhalten, wobei sich ein Theil des Selens in selenige Säure verwandelt, so dass neben Selenmetall auch selenigsaures Alkali entsteht, oder durch Erhitzen der entsprechenden selenigsauren und selensauren Salze im Wasserstoffstrome, sowie auch durch Glühen derselben mit Kohle. Auf nassem Wege erhält man die Alkalimetallselenurete durch Sättigen von kaustischem Alkali mit Selenwasserstoff, oder durch Kochen von Selen in einer Lösung von kaustischem Alkali. Im letzteren Fall entsteht eine dunkelbraune Lösung, welche neben selenigsaurem Alkali Mehrfach-Selenmetall enthält. Die Selenverbindungen der Metalle der alkalischen Erden, der Erden und der Schwermetalle entstehen ebenfalls durch unmittelbares Zusammenschmelzen der Elemente; am besten jedoch stellt man dieselben durch Fällen der entsprechenden Metalloxydsalzlösungen mit Selenwasserstoff oder der Lösung eines Selenalkalimetalles dar. Das Wasserstoffselenid oder der Selenwasserstoff (s. d. Art.) endlich bildet sich bei der Zersetzung einzelner Selenmetalle, wie Selenkalium oder Seleneisen, mittelst einer wasserhaltigen Säure.

Die Selenide sind noch nicht hinreichend genau untersucht; sie stimmen in ihren Eigenschaften fast ganz mit den Sulfiden überein. Der Selenwasserstoff ist ein übelriechendes Gas (s. S. 828). Die Selenalkalimetalle besitzen eine rothe, und bei Ueberschuss von Selen eine dunkelrothbraune Farbe und zeigen den hepatischen Geruch und Geschmack der entsprechenden Schwefelmetalle. Ihre wässerigen Lösungen sind im reinen Zustande wahrscheinlich farblos, zeigen sich jedoch meistens durch überschüssiges Selen geröthet. Sie färben die Haut, je nach der Concentration der Lösung, dauerhaft gelb, braun oder schwarz, verwandeln sich an der Luft unter Abscheidung einer metallglänzenden krystallinischen Haut in ätzende oder kohlensaure

Alkalien und entwickeln mit Säuren Selenwasserstoff. — Die Selenverbindungen der Erdalkalimetalle sind fleischroth und nur bei einem Ueberschuss von Selenwasserstoff in Wasser löslich; in ihrem übrigen Verhalten stimmen sie mit den Selenalkalimetallen überein. — Die Verbindungen des Selens mit den Metallen der Erden sowie mit Mangan und Zink sind fleischroth und unlöslich in Wasser. — Die Selenverbindungen der Schwermetalle zeigen auf nassem Wege erhalten dunkele Farben; die auf dem Wege der Schmelzung erhaltenen besitzen meistens Metallglanz. Das Selenblei ist eine weiche nach dem Poliren silberweisse, das Selenquecksilber eine zinnweisse Verbindung.

Die Selenmetalle sind sämmtlich leichter schmelzbar, als die Metalle selbst. Beim Erhitzen der Verbindungen am offenen Feuer verbrennt das Selen langsam mit azurblauer Flamme unter Verbreitung des Geruches nach faulem Rettig. Erhitzt man die Selenmetalle mit Chlorwasserstoffsäure, so findet eine Entwickelung von leicht erkennbarem Selenwasserstoff statt. Salpetersäure und Königswasser verwandeln die Selenmetalle in selenigsaure Salze; erhitzt man sie mit einem Gemenge von Potasche und Salpeter, so resultirt selensaures Salz; die Reactionen der selenigen Säure und der Selensäure lassen dann auf Selenmetalle schliessen; durch Bestimmung der Quantitäten dieser Säure lässt sich dann auch die Zusammensetzung der Selenmetalle leicht ermitteln. *Gr.*

Selenige Säure s. unter Selensäuren (S. 812).

Selenjodide sind mit Sicherheit nicht bekannt. Gleiche Aequivalente Jod und Selen schmelzen, nach Trommsdorff, beim Erhitzen zu einer schwarzgrauen Masse zusammen, aus welcher sämmtliches Jod aber durch absoluten Alkohol ausgezogen wird. *Gr.*

Selenite hiessen früher überhaupt die in Wasser nicht löslichen Kalksalze; als Selenit bezeichnet man jetzt zuweilen noch den Gyps.

Selenium, syn. Selen.

Selenkakodyl, syn. Kakodylseleniet (s. 2te Aufl. Bd. II, Abth. 1, S. 281).

Selenkobaltblei s. Selenblei.

Selenkupfer, Selenkupferglanz, Berzeline, Berzelianite, *Selenbunden Koppar*, *Cuivre sélénié*, *Seleniuret of Copper*, nach Berzelius [1]) entsprechend der Formel Cu_2Se, fand sich zu Skrickerum in Smaland in Schweden als krystallinischer Anflug auf Kalk, silberweiss, metallisch glänzend, undurchsichtig, weich und geschmeidig. Vor dem Löthrohr auf Kohle Selengeruch entwickelnd, zu einer grauen etwas geschmeidigen Kugel schmelzbar, mit Soda ein Kupferkorn gebend, im Kolben Selen und Selensäure sublimirend. *K.*

Selenkupferblei, Selenbleikupfer, Selenkupferbleiglanz, Zorgit, *Séléniure de plomb et de cuivre*, *Seleniuret of Lead and Copper*. Es ist nicht ausgemacht, ob die zu Tilkerode und Zorge am Harz und auf der Grube Friedrichglück im Glasbachgrunde unweit Gabel am Thüringer Walde vorkommenden Verbindungen, welche Se-

---

[1]) Afhandl. i Fysik. T. VI, p. 142.

lenkupfer und Selenblei enthalten, eine oder mehre Species ausmachen, weil die Mengenverhältnisse ungleich gefunden wurden, wie die Analysen von H. Rose[1]) und Karsten[2]) zeigen, indem die Berechnung auf CuSe 1 bis 4 Aeq. PbSe giebt; zuweilen ist auch Cu_2Se darin enthalten. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass durch Gemenge die Verhältnisse so schwankend sind und die Vorkommnisse einer Species angehören. Damit hängen auch die Unterschiede im specifischen Gewichte (5,6 — 7,5) zusammen; die verschiedene Farbe (dunkelbleigrau bis röthlichbleigrau), welche auch durch Anlaufen verändert wird, ist weniger an diese Unterschiede gebunden. Die Härte ist gering, 2,0 — 2,5. Vor dem Löthrohre auf Kohle leicht schmelzbar giebt das Selenkupferblei dieselben Beschläge wie das Selenblei und hinterlässt eine auf Kupfer reagirende Schlacke, mit Borax oder Soda ein Kupferkorn. *K.*

Selenmercaptan, syn. Aethylselenwasserstoff (s. 2te Aufl. Bd. I, S. 310).

Selenmetalle s. Selenide.

Selenmolybdän, Selenmolybdänglanz, edler Molybdänglanz, Silberphyllinglanz, von Deutsch-Pilsen in Ungarn, soll nach Plattner[3]) ein Gemenge von Selensilber und Selenmolybdän mit etwas Gold darstellen und würde, wenn nicht das spec. Gew. = 5,8 — 5,9 zu niedrig wäre, dem Tellurwismuth von ebendaher gleichen, da es in einer Richtung vollkommen spaltbar ist; die Farbe ist stahlgrau, die Härte = 1,0 bis 2,0; dünne Blättchen sind biegsam. Dana[4]) hält dieses Mineral für unreines Selensilber, dem Selenmolybdän und Gold beigemengt wären, doch lässt sich dies aus den angegebenen Eigenschaften nicht schliessen, da die Härte, das specifische Gewicht und die Spaltbarkeit dagegen sprechen. *K.*

Selenobasen, die den Sulfobasen oder Sulfureten entsprechenden Selenverbindungen der Selensäure.

Selenosäuren sind die Selenide, welche sich negativ verhalten und den Sulfosäuren entsprechen.

Selenoxyd. Das Selen zeigt geringere Verwandtschaft gegen den Sauerstoff als der Schwefel. Man kennt bisjetzt drei Verbindungen desselben mit Sauerstoff, von welchen das Selenoxyd die niedrigste Oxydationsstufe ist. Ihm steht kein entsprechendes Schwefeloxyd zur Seite. Die Zusammensetzung des Selenoxyds ist noch nicht ermittelt; möglicherweise wird dieselbe durch die Formel SeO ausgedrückt. Bei dem Verbrennen des Selens in atmosphärischer Luft oder in Sauerstoffgas beobachtet man neben der Bildung von seleniger Säure die Entwickelung eines durchdringenden Rettiggeruches, welchen Berzelius einem farblosen, gasförmigen Selenoxyd zuschrieb. Dieses Oxyd bildet sich ferner in geringer Menge beim Erhitzen von Selen mit seleniger Säure. In grösserer Menge wird dasselbe bei dem Erhitzen des Schwefelselens mit Königswasser erhalten, welches nur eine zur Oxydation der genannten Verbindung unzulängliche Menge Salpetersäure

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. III, S. 271, 290. — [2]) Pogg. Annal. Bd. XLVI, S. 266.
[3]) Schweigg. Jahrb. d. Chem. 1828, Bd. I, S. 178. — [4]) Dessen Syst. of min. T. IV, edit. II, p. 42.

enthält. Gemengt mit Sauerstoff erhält man das Selenoxyd durch Verbrennen des Selens in Sauerstoffgas und Wegnehmen der gebildeten selenigen Säure durch Schütteln mit Wasser. — Der Geruch des Selenoxyds ist so durchdringend, dass die Verbrennung von $^1/_{50}$ Gran Selen schon hinreicht, ein Zimmer mit dem Rettigeruche zu erfüllen. Hierdurch ist man im Stande, die geringsten Spuren von Selen in Erzen zu erkennen, wenn man dieselben vor dem Löthrohre erhitzt. Das Gas löst sich nur sehr wenig in Wasser auf und röthet Lackmuspapier nicht. *Gr.*

Selenpalladium wurde das Palladium von Tilkerode am Harz genannt, welches nach Zinken mit Gold in Gestalt kleiner hexagonaler Tafeln im Diabas eingewachsen vorgekommen ist, begleitet von Selenblei[1]. *K.*

Selenphosphor. Es ist wahrscheinlich, dass Selen mit Phosphor ähnliche Verbindungen wie der Schwefel eingeht, im reinen Zustande sind diese Verbindungen noch nicht dargestellt. Beide Elemente lassen sich bei der Schmelzhitze des Phosphors nach allen Verhältnissen mischen. Mit viel Selen erwärmt giebt der Phosphor eine dunkelbraune glänzende Masse mit muschligem Bruche. Aus einer Mischung von Selen mit überschüssigem Phosphor destillirt beim Erhitzen selenhaltender Phosphor ab. Mit Wasser erwärmt, giebt Selenphosphor etwas Selenwasserstoff, mit wässerigem Kali erhitzt, bildet sich Selenkalium und phosphorsaures Kali. *Fe.*

Selenquecksilber, Selenmercur, Tiemannit, im Jahre 1829 von Tiemann entdeckt, von B. Kerl[2] und C. Rammelsberg[3] analysirt, ergiebt nahezu die Formel HgSe, genauer nach Rammelsberg die Formel Hg_6Se_5, doch ist es wahrscheinlich, dass die einfachere Formel die richtige ist. Findet sich derb und feinkörnig bei Clausthal am Harz, hat muschligen bis unebenen Bruch, ist dunkelbleigrau, metallisch glänzend, undurchsichtig, etwas spröde; Härte = 2,5; spec. Gewicht = 7,1 bis 7,4. Im Kolben erhitzt zerknistert es, schwillt auf, schmilzt und verflüchtigt sich vollständig, schwarzes und braunes Sublimat gebend; desgleichen im Glasrohre, zu äusserst ein weisses Sublimat gebend; auf Kohle vor dem Löthrohre verdampft es, die Flamme blau färbend. In Königswasser auflöslich. *K.*

Selenquecksilberblei, Selenmercurblei, Selenquecksilberbleiglanz, Lerbachit, *Séléniure de mercure et de plomb*, *Seleniuret of Plomb and Mercury*, enthält nach H. Rose[4] PbSe und HgSe in schwankendem Verhältnisse der Mengen beider Theile, ist krystallinisch körnig, derb und eingesprengt, kommt mit unebenem bis ebenem Bruche bei Lerbach und Tilkerode am Harz vor, ist bleigrau bis eisenschwarz, metallisch glänzend, undurchsichtig, weich und milde. Die Krystallkörner sollen hexaëdrisch spaltbar sein. Spec. Gew. = 7,3. Es giebt im Kolben erhitzt ein graues krystallinisches Sublimat von Selenquecksilber, mit Soda ein Sublimat von metallischem Quecksilber, im Glasrohre ein tropfbar-flüssiges Sublimat von selenigsaurem Queck-

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. XVI, S. 491. — [2]) Erdm. 7. Bd. LVII, S. 470. — [3]) Pogg. Annal. Bd. LXXXVIII, S. 319. — [4]) Pogg. Annal. Bd. III, S. 297.

silberoxyd. Vor dem Löthrohre auf Kohle giebt es dieselben Beschläge wie Selenblei. *K.*

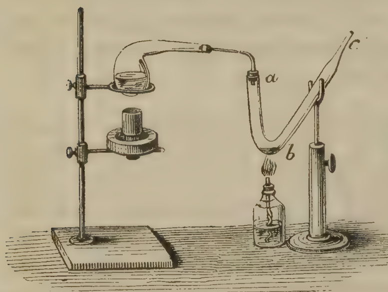
Selensäuren. Man kennt bis jetzt neben Selenoxyd (s. d.) die der schwefligen Säure und Schwefelsäure entsprechenden Sauerstoffverbindungen des Selens, die selenige Säure und die Selensäure. Nur die erstere entsteht unmittelbar durch Verbrennung des Selens in der atmosphärischen Luft im Sauerstoffgas.

Selenige Säure.

Acide sélénieux; vor der Entdeckung einer höheren Oxydationsstufe als Selensäure bezeichnet. Zusammensetzung: SeO_2 oder Se_2O_4. Diese von Berzelius entdeckte Verbindung bildet sich stets bei der Verbrennung des Selens in atmosphärischer Luft oder in reinem Sauerstoffgase; ferner bei der Behandlung des Selens mit Salpetersäure oder Königswasser, oder auch mit Schwefelsäure und Braunstein (Berzelius). Gmelin beobachtete auch die Bildung derselben beim Kochen von concentrirter Schwefelsäure mit Selen.

Zur Darstellung der selenigen Säure erhitzt man, nach Berzelius, das Selen in einem Strome von Sauerstoffgas. Hierzu bedient man sich zweckmässig des Apparates Fig. 67. Die weite gebogene Glasröhre *abc* enthält bei *b* das Selen und steht mit einer kleinen Retorte in Verbindung, aus welcher man durch Erhitzen von chlorsaurem Kali Sauerstoff entwickelt. Erhitzt man nun gleichzeitig die Stelle *b*, wo sich das Selen befindet, so verbrennt dieses mit blaugrüner Flamme zu seleniger Säure, einem grüngelben, stechend riechenden Gase, welches sich in dem oberen Theile der Röhre zu langen, vierseitigen Nadeln verdichtet. — Man erhält die selenige Säure ferner durch Erwärmen von Selen in Salpetersäure oder noch besser in Königswasser, wobei sich ersteres mit Leichtigkeit auflöst, und sich nach dem Eindampfen und Erkalten der Lösung grosse säulenförmige Krystalle mit Längsstreifen von wasserhaltiger seleniger Säure ausscheiden, welche den Salpeterkrystallen sehr ähnlich sind. Diese Krystalle verlieren ihr Wasser beim Erhitzen und liefern eine Sublimation von Krystallen der wasserfreien Säure. Nach Fischer enthält die mittelst Salpetersäure bereitete selenige Säure stets etwas Selensäure und wird in Folge dieses Gehaltes an der Luft feucht.

Fig. 67.



Die sublimirte selenige Säure bildet weisse, oft 2 Zoll lange, sehr stark glänzende vierseitige Krystallnadeln, welche sich in Wasser und Alkohol in reichlicher Menge lösen. Die heisse wässerige Lösung liefert bei langsamem Erkalten grosse der Länge nach gestreifte Krystalle, bei raschem Erkalten kleine Körner der wasserhaltigen Säure. Setzt man die Krystalle der wasserfreien selenigen Säure der feuchten Luft aus, so ziehen sie ebenfalls Wasser an, verlieren dabei ihren Glanz und kleben, ohne eigentlich feucht zu werden, zusammen. Beim Eindampfen der wässerigen Lösung scheidet sich etwas Selen aus, indem,

nach Fischer, eine geringe Menge Selensäure gebildet wird. Unter gewöhnlichem Luftdruck ist die selenige Säure unschmelzbar wegen ihrer Neigung sich zu sublimiren; dagegen backt sie etwas zusammen. Sie verdampft in der Nähe des Siedepunktes der englischen Schwefelsäure und bildet einen wie Chlorgas gefärbten Dampf. Die selenige Säure besitzt einen anfangs rein sauren, zuletzt etwas brennenden Geschmack.

Da in der selenigen Säure der Sauerstoff nur schwach gebunden ist, so kann ihr derselbe durch viele oxydirbare Körper leicht entzogen werden. So fällen wässerige schweflige Säure und schwefligsaure Alkalien, besonders schwefligsaures Ammoniak bei allmäligem Zusatze von Chlorwasserstoffsäure, aus einer wässerigen Lösung der selenigen Säure das Selen in rothen oder rothschwarzen Flocken aus. In der Kälte und im Dunkeln geht diese Reduction sehr langsam, in höherer Temperatur aber oder unter Einfluss des Sonnenlichtes rasch von Statten. Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung: $SeO_2 + 2SO_2 = Se + 2SO_3$. — Auch das unterschwefligsaure Ammoniumoxyd bewirkt in der Hitze und bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure dieselbe Reduction (H. Rose). Ebenso fällen verschiedene Metalle, wie Eisen, Zink und Kupfer das Selen bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure aus einer wässerigen Lösung der selenigen Säure entweder als eine dunkelkupferrothe Haut, oder in Form von rothen, braunen oder schwärzlichgrauen Flocken, je nach der angewandten Temperatur. Gleichzeitig bildet sich auch bei dem Eisen an der Oberfläche Selenmetall. Diese Einwirkungen zeigen, nach den Beobachtungen von Fischer, namentlich alle Metalle vom Zink bis zum Silber (also nicht Gold, Palladium, Platin u. s. w.), wenn sie mit schwefelsäurehaltender seleniger Säure in Berührung kommen. Das Silber läuft darin, in Folge einer Bildung von Selensilber gelb und braun an. Diese Reaction tritt noch deutlich hervor in Flüssigkeiten, welche nur $^1/_{50000}$ bis $^1/_{20000}$ Selen enthalten [1]). — Wöhler [2]) hat die Einwirkung des Zinks auf selenige Säure genauer studirt und nachgewiesen, dass dieselbe insofern von dem Verhalten dieses Metalles gegen schweflige Säure abweicht, als sich dabei nicht die der unterschwefligen Säure entsprechende Sauerstoffverbindung des Selens bildet. Es entsteht vielmehr neben reducirtem Selen ein saures selenigsaures Zinkoxyd. Stellt man ein Stück blankes Zink oder noch besser einen Ueberschuss blanker Zinkdrehspäne in eine ziemlich concentrirte wässerige Lösung von seleniger Säure, so überzieht sich die Oberfläche des Metalles mit einer dünnen Lage von reducirtem rothen Selen, während man an seiner Oberfläche eine concentrirtere Flüssigkeit herabfliessen sieht. Die grössere Masse des Metalles wird nach und nach in ein Gemenge von Selenzink und freiem Selen verwandelt. — Beim Erhitzen der selenigen Säure mit Selen bildet sich nur eine geringe Menge von Selenoxyd. Schwefelwasserstoff zersetzt die selenige Säure in citrongelben Selenschwefel und Wasser: $SeO_2 + 2HS = SeS_2 + 2HO$ (Berzelius); die vollständige Zersetzung erfolgt jedoch, nach H. Rose, so schwierig, wie die der Arsensäure. Durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure erleidet die selenige Säure keine Zersetzung.

---

[1]) Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. X, S. 152. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIII, S. 279.

Selenigsaure Salze[1]). Die selenige Säure gehört zu den stärkeren Säuren und reiht sich in Bezug auf ihre chemischen Verwandtschaftskräfte zunächst an die Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure an; in manchen Fällen ist sie sogar als nichtflüchtige Säure im Stande, die beiden letzteren aus ihren Verbindungen auszutreiben. Sie bildet neutrale Salze: $RO . SeO_2$, zweifach-saure: $RO.HO.2SeO_2$, vierfach-saure: $RO.3HO.4SeO_2$, und nur sehr wenige basische Salze. Wahrscheinlich ist die selenige Säure wie die schweflige Säure zweibasisch, und die Salze: $2RO.Se_2O_4$. Die neutralen selenigsauren Alkalien reagiren immer alkalisch und lösen sich im Wasser auf. Die neutralen Salze der alkalischen Erden, der Erden und der schweren Metalloxyde sind in Wasser theils unlöslich, theils sehr schwer löslich. Die sauren selenigsauren Salze scheinen in Wasser alle leicht löslich zu sein und reagiren sauer. Alle selenigsauren Salze lösen sich in Salpetersäure, nur das Bleioxyd- und Silberoxydsalz sind fast unlöslich darin.

Zur qualitativen Erkennung der selenigen Säure in ihren Salzen dient folgendes Verhalten: Die löslichen selenigsauren Salze geben mit Barytsalzlösungen einen in Säuren löslichen Niederschlag von selenigsaurem Baryt. Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium schlagen aus den durch Chlorwasserstoffsäure angesäuerten Lösungen, welche kein schweres Metalloxyd enthalten, Schwefelselen nieder, welches im ersten Falle citrongelb, durch Erhitzen der Flüssigkeit aber wie im letzten Falle dunkelgelb bis zinnoberroth wird. Schweflige Säure bewirkt in den Lösungen der selenigsauren Salze die Reduction des Selens, welches sich als zinnoberrothes Pulver ausscheidet und lange in der Flüssigkeit suspendirt bleibt. Durch anhaltendes Kochen vereinigen sich die Theilchen des reducirten Selens zu einer schwarzen Masse von geringem Volumen. Die in Wasser unlöslichen selenigsauren Salze löst man in Chlorwasserstoffsäure auf und erkennt die Gegenwart der selenigen Säure an dem beschriebenen Verhalten gegen Schwefelwasserstoff und schweflige Säure, sowie auch an dem Verhalten gegen Zink. Dieses letztere überzieht sich anfangs mit kupferrothem, dann braunem und zuletzt schwarzem Selen. — Die selenigsauren Salze liefern, mit Salmiak in einer Glasröhre geglüht, sublimirtes Selen. — Beim Glühen mit Kohle entwickeln die selenigsauren Salze Kohlenoxyd und Kohlensäure, und werden entweder unter Entwickelung einer geringen Menge von Selendampf in Selenmetall verwandelt, wie dies bei den Salzen der fixen Alkalien und vieler schweren Metalloxyde der Fall ist, oder sie geben alles Selen aus, so dass nur Metalloxyd zurückbleibt. Dieses letztere Verhalten zeigen die selenigsauren Salze der Erden.

Sehr charakteristisch ist das Löthrohrverhalten der selenigsauren Salze. In der Reductionsflamme zeigen sie auf Kohle in Folge des sich entwickelnden Selens einen azurblauen Schein und starken Geruch nach faulem Rettig. Denselben Geruch entwickeln sie mit Phosphorsalz auf Kohle in der inneren Flamme behandelt. Schmilzt man ein selenigsaures Salz mit Soda auf Kohle in der inneren Flamme, bringt die geschmolzene Masse auf ein blankes Silberstück und befeuchtet die-

[1]) Muspratt, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXX, S. 273. — Köhler, daselbst, Bd. LXXXVIII, S. 274.

selbe mit einem Tropfen Wasser, so färbt sich das Silber in Folge der Bildung von Selensilber an der Berührungsstelle schwarz oder dunkelbraun.

Zur quantitativen Bestimmung der selenigen Säure und ihrer Salze benutzt man am besten die reducirende Wirkung der schwefligen Säure und berechnet aus dem Gewichte des reducirten Selens die Menge der vorhanden gewesenen selenigen Säure (s. Art. Selen, Bestimmung).

Selenigsaures Ammoniumoxyd. a. Neutrales: $NH_4O . SeO_2$. Man erhält dieses Salz, nach Muspratt, in prächtig glänzenden Krystallen durch Auflösen von seleniger Säure in Alkohol und Sättigen der Lösung mit Ammoniakgas. Es entsteht ausserdem durch Auflösen von seleniger Säure in einem Ueberschusse von wässerigem concentrirten Ammoniak und Verdunstenlassen der Lösung an einem warmen Orte. Die Krystalle sind vierseitige Säulen oder geschobene vierseitige Tafeln. Bringt man, nach Muspratt, zu krystallisirter seleniger Säure einen Tropfen concentrirtes Ammoniak, so erfolgt die Vereinigung beider unter so starker Wärmeentwickelung, dass ein Theil der Säure reducirt wird. Das selenigsaure Ammoniumoxyd entwickelt beim Erhitzen unter Aufschäumen Wasser, Ammoniak, später Wasser und Stickgas, nebst einer geringen Menge vierfach-sauren Salzes. Im Rückstande bleibt geschmolzenes Selen. Das Salz zerfliesst an der Luft.

b. Zweifach-saures Salz, entsteht durch Auflösen des vorigen in Wasser und freiwilliges Verdunsten, unter Entwickelung von Ammoniak. Es bildet luftbeständige Nadeln (Berzelius).

c. Vierfach-saures Salz, wird durch Abdampfen der Lösung des zweifach-sauren Salzes in der Wärme oder durch Zusatz von seleniger Säure erhalten. Es ist nicht krystallisirbar und zerfliesst an der Luft (Berzelius).

Selenigsaurer Baryt. a. Neutrales Salz: $BaO . SeO_2$. Es scheidet sich beim Vermischen von Chlorbarium mit neutralem selenigsauren Kali in Form eines weissen Niederschlages aus, welcher in Wasser unlöslich ist, in Säuren aber sich leicht auflöst. Dieses Salz ist sehr schwer schmelzbar, und schmilzt noch nicht bei der Schmelzhitze des Glases (Berzelius). Nach Muspratt scheidet sich der neutrale selenigsaure Baryt aus einer mit salpetersaurem Baryt versetzten Lösung des selenigsauren Kalis in zarten glänzenden federförmigen Krystallen ab.

b. Saures Salz. Man erhält dasselbe durch Auflösen von kohlensaurem Baryt in seleniger Säure. Wendet man hierbei keinen Säureüberschuss an, so scheidet sich das Salz beim freiwilligen Verdunsten der Lösung in undurchsichtigen weissen Krystallkörnern ab. Bei einem geringen Ueberschusse von seleniger Säure aber erhält man dasselbe beim Abdampfen in runden Körnern von concentrisch strahligem Gefüge. Das Salz löst sich nur schwierig in Wasser auf. Auf Zusatz von Ammoniak scheidet sich aus der wässerigen Lösung neutraler selenigsaurer Baryt aus (Berzelius). Nach Muspratt entweicht in höherer Temperatur Wasser neben weissen Dämpfen von seleniger Säure.

Selenigsaure Beryllerde. Das neutrale Salz ist ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver, welches beim Glühen Beryllerde zurücklässt. Das saure Salz ist eine gummiartige in Wasser lösliche Masse (Berzelius).

Selenigsaures Bleioxyd. a. Neutrales: $PbO.SeO_2$. Diese Verbindung findet sich natürlich vorkommend als Selenbleispath oder selenigsaures Bleioxyd (Kersten). Künstlich erhält man dasselbe durch Fällen einer wässerigen Lösung von Chlorblei mittelst eines Ueberschusses von selenigsaurem Ammoniumoxyd. Es bildet ein weisses, schweres, in Wasser kaum etwas, in kochender Salpetersäure nur wenig lösliches Pulver, welches fast ebenso leicht wie Chlorblei zu einer gelblichen durchsichtigen Flüssigkeit schmilzt. Die letztere erstarrt beim Erkalten zu einer weissen undurchsichtigen Masse von krystallinischem Bruche. In starker Rothglühhitze wird das Salz unter Verlust von seleniger Säure in basisch-selenigsaures Bleioxyd verwandelt (Berzelius).

b. Basisches Salz. Dieses wird durch starkes Glühen des neutralen Salzes sowie auch durch Behandlung desselben mit Ammoniak erhalten, und bildet eine durchscheinende zerreibliche schmelzbare Masse von krystallinischem Bruche.

Selenigsaures Ceroxyd. Das neutrale Salz bildet ein citrongelbes Pulver, welches beim Erhitzen seine Säure verliert und Ceroxyd zurücklässt. Durch Auflösen desselben in seleniger Säure erhält man ein saures Salz, dessen Lösung beim Verdunsten zu einem gelben Firniss eintrocknet, welcher beim Erhitzen unter Wasserverlust weiss undurchsichtig und krystallinisch wird. Das saure Salz löst sich in Wasser auf (Berzelius).

Selenigsaures Ceroxydul. Das neutrale Salz ist ein weisses in Wasser unlösliches Pulver, welches sich unter Bildung eines sauren Salzes in seleniger Säure auflöst (Berzelius).

Selenigsaures Chromoxyd, $Cr_2O_3 . 3\,SeO_2$, wird durch Zersetzung von Chromchlorid mittelst selenigsauren Ammoniumoxyds erhalten und bildet ein grünes amorphes Pulver, welches sich in seleniger Säure auflöst und beim Abdampfen einen grünen Firniss hinterlässt (Muspratt).

Selenigsaures Eisenoxyd. a. Neutrales Salz, $Fe_2O_3 . 3\,SeO_2$. Es wird durch doppelte Zersetzung erhalten und bildet ein weisses unlösliches Pulver, welches durch Trocknen etwas gelblich wird, in höherer Temperatur Wasser ausgiebt, sich dabei roth färbt und alle Säure verliert.

b. Saures Salz, krystallisirt, nach Berzelius, aus einer Lösung von Eisen in einem überschüssigen Gemische von seleniger Säure und Salpetersäure beim Erkalten in pistaziengrünen Blättchen. Das Salz verliert beim Erhitzen Wasser, wird allmälig unter Entweichen der Säure schwarz und lässt einen Rückstand von Eisenoxyd. In Wasser ist dasselbe unlöslich; in Chlorwasserstoffsäure löst es sich mit pomeranzengelber Farbe (Berzelius).

c. Basisches Salz entsteht durch Behandlung des neutralen oder sauren Salzes mit Ammoniak. Es löst sich in Wasser nicht auf und hinterlässt beim Erhitzen Eisenoxyd (Berzelius).

Selenigsaures Eisenoxydul. Das neutrale Salz, $FeO.SeO_2$, wird durch doppelte Zersetzung erhalten und bildet einen weissen, sich an der Luft nach und nach grau und zuletzt gelbfärbenden Niederschlag. Durch Auflösen des weissen Niederschlages in seleniger Säure entsteht ein saures Salz, $FeO . 2\,SeO_2$, welches sich nur wenig in Wasser auflöst. Beim Erhitzen der wässerigen Lösung lässt dieselbe einen brau-

nen aus Selen und selenigsaurem Eisenoxyd bestehenden Niederschlag fallen (Berzelius).

Selenigsaures Kadmiumoxyd, $CdO.SeO_2$, wird durch doppelte Zersetzung erhalten. Es bildet einen weissen hornartigen Niederschlag, welcher sich an der Luft pomeranzengelb färbt und beim Erhitzen in einer Glasretorte ein gelbrothes Sublimat liefert. Das Salz ist wasserfrei und löst sich in seleniger Säure auf (Muspratt).

Selenigsaures Kali. Selenige Säure und Kali verbinden sich, nach Berzelius, in drei verschiedenen Verhältnissen. Man erhält diese Salze durch directes Zusammenbringen der selenigen Säure mit Kali oder kohlensaurem Kali in den betreffenden Quantitäten.

a. Neutrales Salz: $KO.SeO_2$. Es lässt sich nur schwierig im reinen Zustande darstellen, weil sich beim Zusammenbringen und Abdampfen mit Kali oder kohlensaurem Kali leicht Spuren von Selen abscheiden. Die erhaltenen krystallinischen Körner sind sehr leicht in Wasser, nicht aber in Alkohol löslich. Die wässerige Lösung besitzt einen unangenehmen Geschmack und reagirt stark alkalisch. Durch Alkohol wird das Salz aus der wässerigen Lösung in Form eines Oels abgeschieden (Muspratt). Beim Erhitzen schmilzt es zu einer gelben Masse, welche nach dem Erkalten wieder weiss wird. An der Luft wird dasselbe etwas feucht (Berzelius).

b. Zweifach-saures Salz: $KO.\text{H}O.2\,SeO_2$ (Muspratt). Es schiesst aus der bis zur Syrupsdicke eingedampften Lösung beim Erkalten in seideglänzenden federartigen Krystallen an. Nach Muspratt krystallisirt es am besten aus einer mit seleniger Säure nur schwach angesäuerten Lösung. Es ist ein zerfliessliches Salz, welches sich nur wenig in Alkohol löst und durch denselben aus der wässerigen Lösung in Form eines bald krystallisirenden Oeles niedergeschlagen wird (Muspratt). Beim Erhitzen verliert es allmälig die Hälfte seiner Säure.

c. Vierfach-saures Salz, ist eine nicht krystallisirbare sehr zerfliessliche Masse (Berzelius).

Selenigsaurer Kalk. Das neutrale Salz, $CaO.SeO_2$, schlägt sich allmälig in Form eines zart anzufühlenden krystallinischen Pulvers nieder, wenn man kohlensauren Kalk in seleniger Säure auflöst. Es löst sich nur wenig in Wasser und schmilzt in der Rothglühhitze, wobei das Glasgefäss stark angegriffen und blasig wird (Berzelius). — Ein saures Salz krystallisirt aus der Lösung des vorigen in seleniger Säure in sehr kleinen luftbeständigen Säulen, welche sowohl beim Erhitzen als auch in Berührung mit Ammoniak die Hälfte der Säure verlieren (Berzelius).

Selenigsaures Kobaltoxydul. Das neutrale Salz, $CoO.SeO_2$, ist ein blassrothes, in Wasser unlösliches Pulver. Das saure Salz löst sich in Wasser auf; beim Verdampfen dieser Lösung bleibt ein purpurrother Firniss zurück (Berzelius).

Selenigsaures Kupferoxyd. a. Neutrales Salz, $CuO.SeO_2$, schlägt sich in Form von voluminösen käsigen gelblichen Flocken nieder, wenn man eine warme wässerige Lösung von Kupfervitriol mit saurem selenigsauren Ammoninmoxyd versetzt. Diese Flocken verwandeln sich beim Erwärmen schnell in kleine seidenartige grünblaue Krystalle, welche in höherer Temperatur unter Wasserverlust leberbraun werden, dann schmelzen und zuletzt ihren ganzen Säure-

gehalt verlieren. Das Salz ist in Wasser und seleniger Säure unlöslich (Berzelius). Nach Muspratt wird dasselbe beim Trocknen über concentrirter Schwefelsäure blau und ist nach der Formel $3(CuO.SeO_2).HO$ zusammengesetzt.

b. Basisches Salz schlägt sich als pistaziengrünes Pulver nieder, wenn man die Lösung des Kupfervitriols mit selenigsaurem Ammoniumoxyd versetzt, welches überschüssiges Ammoniak enthält. Es ist unlöslich in Wasser, löst sich aber in Ammoniak. Beim Erhitzen entweicht zuerst Wasser, dann unter Aufschäumen der ganze Säuregehalt (Berzelius).

Selenigsaures Kupferoxydul ist ein weisses in Wasser unlösliches Pulver, welches durch Digeriren von Kupferoxydulhydrat mit seleniger Säure erhalten wird (Berzelius).

Selenigsaure Magnesia. Das neutrale Salz, $MgO.SeO_2 + 3HO$ (Muspratt), bleibt bei der Behandlung von kohlensaurer Magnesia mit seleniger Säure als körniges Pulver zurück, welches in kaltem Wasser unlöslich ist und sich in heissem Wasser nur wenig auflöst. Aus einer solchen wässerigen Lösung schiesst dasselbe beim Abdampfen und Erkaltenlassen in kleinen vierseitigen Säulen und Tafeln an. In höherer Temperatur entweicht das Wasser, wobei das Salz ein schmelzartiges Ansehen annimmt, ohne jedoch zu schmelzen und ohne die Säure zu verlieren, und greift dabei das Glas stark an (Berzelius).

Das saure Salz erhält man durch Auflösen des neutralen Salzes in einem Ueberschusse von seleniger Säure und Fällen der Lösung mittelst Alkohols. Es bildet eine nicht krystallisirbare teigige zerfliessliche Masse (Berzelius).

Selenigsaures Manganoxydul. Das neutrale Salz ist, nach Berzelius, ein zartes weisses leicht schmelzbares Pulver. Unter Luftzutritt zersetzt es sich beim Schmelzen, unter Abscheidung von Oxyduloxyd und Entweichen der Säure. Im schmelzenden Zustande zerfrisst es das Glas sehr rasch und macht dasselbe blasig. Es löst sich in Wasser nicht auf. Muspratt erhielt durch Auflösen von kohlensaurem Manganoxydul in seleniger Säure ein weisses sandiges Pulver von der Zusammensetzung $MnO.SeO_2 + 2HO$, welches mit kalter Chlorwasserstoffsäure eine farblose, mit heisser eine blassrothe Lösung giebt. — Das saure Salz ist krystallisirbar, leicht löslich in Wasser, und verliert beim Erhitzen unter Luftabschluss die Hälfte seiner Säure (Berzelius).

Selenigsaures Natron. a. Neutrales Salz, $NaO.SeO_2$, bildet sich beim Zusammenbringen gleicher Aequivalente Natrons oder kohlensauren Natrons und seleniger Säure, und krystallisirt beim Abdampfen in kleinen luftbeständigen Körnern. Das Salz schmilzt wie Borax, ist leicht löslich in Wasser aber unlöslich in Alkohol (Berzelius).

b. Zweifach-saures Salz: $NaO.HO.2SeO_2 + 2HO$ (Muspratt). Es wird wie das entsprechende Kalisalz erhalten und krystallisirt beim langsamen Erkalten der bis zur Syrupsdicke eingedampften Lösung in büschelförmig vereinigten Nadeln aus, welche an der Luft nicht verwittern, beim Erhitzen leicht ihr Krystallwasser verlieren und zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen. Nach dem Erkalten er-

starrt dieselbe zu einer weissen strahligen Masse. Erst bei Rothglühhitze entweicht die Hälfte der Säure (Berzelius).

c. Vierfach-saures Salz: $NaO . 3 HO . 4 SeO_2 + HO$ (Muspratt). Diese von Berzelius zuerst dargestellte Verbindung wird, nach Muspratt, auch durch Auflösen des zweifach-sauren Salzes in seleniger Säure erhalten und krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten in luftbeständigen Nadeln. Es schmilzt leicht zu einer gelbrothen Flüssigkeit, woraus selenige Säure und Wasser entweichen, während neutrales selenigsaures und Spuren von selensaurem Natron zurückbleiben (Muspratt).

Selenigsaures Nickeloxydul. Das neutrale Salz wird durch doppelte Zersetzung als ein im feuchten Zustande weisses, im trockenen Zustande apfelgrünes, in Wasser unlösliches Pulver erhalten (Berzelius). Nach Muspratt dagegen schlägt sich beim Zusammenbringen der Lösungen von selenigsaurem Kali und schwefelsaurem Nickeloxydul ein grünes Pulver nieder, welches beim Trocknen weiss wird und die Zusammensetzung $NiO . SeO_2 + HO$ besitzt. — Das saure Salz bildet eine grüne, in Wasser lösliche, gummiartige Masse (Berzelius).

Selenigsaures Quecksilberoxyd. a. Neutrales Salz, $HgO . SeO_2$, entsteht durch doppelte Zersetzung, oder beim Zusammenbringen von Quecksilberoxyd und seleniger Säure. Es bildet ein weisses in Wasser so gut wie unlösliches Pulver (Berzelius).

b. Saures Salz. Zur Darstellung desselben setzt man so lange Quecksilberoxyd zu der selenigen Säure, bis man eine Abscheidung des neutralen Salzes bemerkt, filtrirt dieses ab und dampft das Filtrat weiter ein. Bei dem Erkalten krystallisirt das Salz in längsgestreiften Wasser enthaltenden Säulen vom Geschmacke des Quecksilberchlorids aus. Bei höherer Temperatur schmilzt das Salz in seinem Krystallwasser, wird allmälig fest und sublimirt zuletzt unverändert. Es löst sich leicht in Wasser, nur wenig in Alkohol. Die wässerige Lösung wird durch Ammoniak gar nicht, und durch kohlensaure Alkalien nur wenig gefällt; schweflige Säure schlägt daraus selenigsaures Quecksilberoxydul in Form eines weissen Niederschlages nieder, welcher sich jedoch bald durch reducirtes Selen scharlachroth färbt (Berzelius).

c. Basisches Salz: $7 HgO . 4 SeO_2$. Es besitzt eine blassgelbe Farbe, ist in Wasser unlöslich und bildet sich, wenn man gefälltes Quecksilberoxyd mit seleniger Säure kocht (Köhler).

Selenigsaures Quecksilberoxydul. Das neutrale Salz, $Hg_2O . SeO_2$, fällt als weisser Niederschlag zu Boden, wenn man salpetersaures Quecksilberoxydul mit selenigsaurem Natron versetzt. Das weisse Pulver schmilzt beim Erwärmen zu einer dunkelbraunen Masse, welche beim Erkalten mit citrongelber Farbe erstarrt. In noch höherer Temperatur bildet sich eine dunkelbraune Flüssigkeit, welche sich während des Siedens völlig verflüchtigt, und in Gestalt von braunen beim Erkalten durchsichtigen bernsteingelben Tropfen sublimirt. Es löst sich in heisser Salpetersäure, nicht aber in Wasser und seleniger Säure; durch Chlorwasserstoffsäure wird dasselbe unter Bildung von Quecksilberchlorid und theilweiser Reduction der Säure zu rothem Selen zerlegt (Berzelius). — Ein saures Salz, $3 HgO . 4 SeO_2$, soll, nach Köhler, in Form einer dunkelziegelrothen, undurchsichtigen

krystallinischen Masse erhalten werden, wenn man das neutrale Salz bei 180° C. schmilzt und die Temperatur noch etwas höher steigen lässt.

Selenigsaures Silberoxyd: $AgO . SeO_2$. Dieses Salz schlägt sich als weisses Pulver nieder, wenn man salpetersaures Silberoxyd mit seleniger Säure versetzt. In heissem salpetersäurehaltigen Wasser löst es sich auf und krystallisirt beim Erkalten in Nadeln. Das selenigsaure Silberoxyd schwärzt sich nicht unter Einwirkung des Lichtes, schmilzt fast so leicht wie Chlorsilber zu einer durchsichtigen Flüssigkeit, welche zu einer weissen, undurchsichtigen zerreiblichen Masse von krystallinischem Bruche erstarrt. In höherer Temperatur entweichen, unter Abscheidung von metallischem Silber, selenige Säure und Sauerstoffgas. In kaltem Wasser ist es nur sehr wenig löslich (Berzelius).

Selenigsaurer Strontian. Das neutrale Salz, $SrO . SeO_2$, ist ein weisses in Wasser unlösliches Pulver. — Das saure Salz entsteht durch Auflösen des kohlensauren Strontians in seleniger Säure und scheidet sich beim Abdampfen als eine milchweisse nichtkrystallinische Masse ab. Selbst in kochendem Wasser löst es sich nur langsam auf. Es schmilzt beim Erhitzen und entwickelt unter Aufblähen zuerst Wasser, hierauf die Hälfte der Säure, so dass das neutrale Salz als schwammige Masse zurückbleibt (Berzelius).

Selenigsaure Thonerde. Das neutrale Salz, $Al_2O_3 . 3SeO_2$, wird durch Fällen einer Thonerdesalzlösung mittelst neutralen selenigsauren Kalis erhalten. Es ist ein weisses in Wasser unlösliches Pulver, welches in höherer Temperatur zuerst Wasser und zuletzt seinen ganzen Säuregehalt verliert (Berzelius). — Ein saures Salz bildet sich beim Auflösen des neutralen Salzes oder des Thonerdehydrats in seleniger Säure, und wird beim Abdampfen als farblose gummiartige durchsichtige Masse von herbem Geschmacke erhalten, welche sich leicht in Wasser auflöst (Berzelius).

Selenigsaures Uranoxyd ist ein citronengelbes Pulver, welches in höherer Temperatur unter Entwickelung von seleniger Säure und Sauerstoff und Zurücklassung von grünem Oxyduloxyd zerlegt wird und sich in einem Ueberschusse von seleniger Säure zu einem sauren Salze auflöst, welches nach vollständigem Trocknen eine weisse undurchsichtige krystallinische in Wasser lösliche Masse bildet (Berzelius). Nach Muspratt würde es indessen neutrales Salz sein $= U_2O_3 . 3\,SeO_2$.

Selenigsaure Yttererde schlägt sich beim Zusammenbringen der neutralen selenigsauren Alkalien mit Yttererdesalzen in grossen weissen käsigen Flocken nieder, welche nach dem Trocknen ein weisses Pulver bilden. Das Salz löst sich weder in Wasser noch in seleniger Säure, und verliert in höherer Temperatur zuerst Wasser, dann den ganzen Säuregehalt (Berzelius).

Selenigsaures Zinkoxyd. a. Neutrales Salz: $ZnO . SeO_2$. Es ist ein weisses in Wasser unlösliches Pulver, welches in höherer Temperatur unter Wasserverlust zu einer gelben durchsichtigen, nach dem Erkalten weissen krystallinischen Masse schmilzt. Bei anfangender Weissglühhitze siedet dieses Salz und verwandelt sich unter Sublimation von seleniger Säure in ein schmelzbares nicht weiter zersetzbares basisches Salz (Berzelius).

b. Zweifach-saures Salz wird durch Auflösen des neutralen

Salzes in seleniger Säure erhalten und bildet eine durchsichtige rissige gummiartige leicht in Wasser lösliche Masse (Berzelius).

c. Vierfach-saures Salz: $ZnO.3HO.4SeO_2$. Von Wöhler dargestellt. Dasselbe entsteht bei der Einwirkung von seleniger Säure auf metallisches Zink neben Selenzink. Letzteres bleibt ungelöst, während das erstere in der Lösung enthalten ist und beim Verdampfen im Vacuum sich nach längerer Zeit erst in grossen gelben Krystallen abscheidet. Es sind schiefe rhombische Säulen mit abgestumpften Randkanten und häufig auch mit abgestumpften Seitenkanten. Meistens sind zwei Krystallindividuen so zu einem Zwillinge verbunden, dass die Zusammensetzungsebene parallel einer der Seitenkanten ist und der Umdrehungswinkel 180⁰ beträgt. Das Salz ist luftbeständig, leicht löslich in Wasser; die farblose Lösung reagirt stark sauer und erleidet durch Säuren keine Veränderung. Beim Erhitzen jedoch trübt sich dieselbe unter Zersetzung des Salzes in selenige Säure und Abscheidung eines krystallinischen Pulvers von neutralem selenigsaurem Zinkoxyd, welches sich erst nach längerer Zeit in der darüberstehenden Flüssigkeit wieder auflöst. Erhitzt man einen Krystall des vierfach-sauren Salzes bis zu 30⁰ bis 40⁰ C., so erleidet er ganz dieselbe Zersetzung und wird dabei weiss und undurchsichtig. In höherer Temperatur schmilzt das Salz und zersetzt sich in Wasser, sublimirende selenige Säure und, je nach der Temperatur, in neutrales oder basisches Salz (Wöhler).

Selenigsaures Zinnoxyd ist ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver, welches sich in Chlorwasserstoffsäure auflöst und aus dieser Lösung durch Wasser wieder gefällt wird. In höherer Temperatur entweicht zuerst Wasser und hierauf sämmtliche Säure (Berzelius).

Selenigsaure Zirkonerde ist ein weisses, in Wasser unlösliches, in seleniger Säure lösliches Pulver, welches beim Erhitzen unter Zurücklassung von Zirkonerde zersetzt wird (Berzelius).

Selensäure [1]).

Acide sélénique. Zusammensetzung: SeO_3. Sie wurde 1827 von Mitscherlich entdeckt, und bildet sich beim Schmelzen von Selen, Selenmetallen, seleniger Säure oder selenigsauren Salzen mit Salpeter oder salpetersaurem Natron, ferner, nach Berzelius, wenn man einen Strom von Chlorgas durch eine kalihaltige Lösung von selenigsaurem Kali leitet. H. Rose wies auch ihre Bildung beim Zusammenbringen von Selen oder seleniger Säure mit Wasser und einem Ueberschusse von Chlor, und Balard mit unterchloriger Säure nach. Im wasserfreien Zustande ist die Selensäure nicht bekannt.

Zur Darstellung der wasserhaltigen Säure löst man, nach Mitscherlich, schwefelfreies Selen in einem Ueberschusse von Salpetersäure, sättigt die Lösung mit kohlensaurem Natron, dampft die Flüssigkeit zur Trockne ein und schmilzt den aus selenigsaurem und salpetersaurem Natron bestehenden Rückstand in einem Porcellantiegel bei schwacher Glühhitze. Hierauf kocht man die geschmolzene und erkaltete Masse mit Wasser aus, setzt, zur Zerstörung des gebildeten salpetrigsauren Natrons, Salpetersäure hinzu und dampft rasch ein,

---

[1]) Mitscherlich, Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. IX, S. 623. — H. Rose, ebendas. Bd. XLV, S. 337.

wobei sich das selensaure Natron in wasserfreien Krystallen abscheidet. Aus der noch heiss abgegossenen Mutterlauge scheidet sich bei dem Erkalten salpetersaures Natron aus. Die davon abgegossene Flüssigkeit liefert bei weiterem Einkochen wieder selensaures Natron, und die abgegossene Mutterlauge beim Erkalten wieder eine Krystallisation von salpetersaurem Natron. Auf diese Weise fährt man fort, bis die Flüssigkeit vollständig aufgearbeitet ist. Nach nochmaligem Umkrystallisiren des selensauren Natrons schlägt man aus der wässerigen Lösung desselben durch salpetersaures Bleioxyd selensaures Bleioxyd nieder, welches gut ausgewaschen, dann in Wasser suspendirt und durch einen Strom von Schwefelwasserstoff in Schwefelblei und Selensäure zerlegt wird: $PbO . SeO_3 + HS = HO . SeO_3 + PbS$. Die von dem Niederschlage abfiltrirte Lösung der Selensäure kann soweit eingedampft werden, dass ihr Siedepunkt bis auf 280° C. steigt. — Man kann auch zur Darstellung der Selensäure, nach Berzelius, ein Gemenge von 1 Thl. Selen und 3 Thln. Salpeter nach und nach in einen glühenden Tiegel eintragen, worin die Masse verpufft, den Rückstand in Wasser lösen, auch, wie oben erwähnt, mit salpetersaurem Bleioxyd fällen und das salpetersaure Bleioxyd durch Schwefelwasserstoffgas zerlegen. Oder man sättigt eine Lösung von selenigsaurem Kali, welcher noch ebenso viel freies Kali beigegeben ist, als sie bereits enthält, mit Chlorgas, fällt aus der so erhaltenen Lösung von selensaurem Kali und Chlorkalium durch eine kochende Lösung von Chlorblei selensaures Bleioxyd, welches auf die bekannte Weise zerlegt wird (Berzelius).

Nach den neusten Untersuchungen von Wohlwill[1]) bildet sich die Selensäure beim Erhitzen von fester seleniger Säure mit Bleisuperoxyd und Mangansuperoxyd, ferner beim Erhitzen einer Lösung von chromsaurem Kali mit einer concentrirten Lösung von seleniger Säure, wobei die Chromsäure zu Chromoxyd reducirt wird, sowie endlich bei Einwirkung von Chlor auf die in Wasser suspendirten unlöslichen selenigsauren Salze der schweren Metalloxyde. Diese letztere Bildungsweise namentlich giebt, nach Wohlwill, einen bequemen Weg zur Darstellung des reinen Selensäurehydrats ab. Zu dem Ende suspendirt man selenigsaures Kupferoxyd in Wasser und leitet einen Strom von Chlorgas hindurch, wobei sich selensaures Kupferoxyd bildet: $CuO . SeO_2 + HO + Cl = CuO . SeO_3 + HCl$. Zur Entfernung der gebildeten Chlorwasserstoffsäure neutralisirt man die Lösung mit einem kohlensauren Salze, und fällt das selensaure Salz entweder mit Alkohol aus, oder trennt dasselbe von dem gebildeten Chlorid durch Krystallisirenlassen. Die Lösung des auf diese Weise erhaltenen selensauren Kupferoxyds wird durch Schwefelwasserstoff zersetzt, wodurch man eine Lösung von Selensäure erhält.

Die concentrirte wässerige Selensäure ist eine wasserhelle Flüssigkeit, welche im möglichst concentrirten Zustande bei 280° C. siedet und ein specif. Gewicht von 2,6 zeigt. Sie enthält alsdann 84,21 Proc. wasserfreie Säure und 15,75 Proc. Wasser, also auf 1 Aeq. Säure mehr als 1 (etwa $1\frac{1}{3}$) Aeq. Wasser; das Monohydrat, $HO . SeO_3$, konnte bis jetzt noch nicht erhalten werden, da die wasserhaltigere Säure beim Erhitzen über 285° C. in Sauerstoffgas und selenige Säure zerfällt. Bringt man die concentrirte Selensäure mit Wasser zusammen, so

[1]) Nach einer Mittheilung von Wöhler.

findet eine bedeutende Temperaturerhöhung wie bei dem Vermischen von concentrirter Schwefelsäure und Wasser statt. Wie die letztere zieht auch die Selensäure begierig Feuchtigkeit aus der Luft an.

Erhitzt man Selensäure mit Chlorwasserstoffsäure zum Sieden, so findet unter Entwickelung von Chlorgas ebenfalls eine Reduction zu seleniger Säure statt. Eine Mischung von Selensäure und Chlorwasserstoffsäure löst daher, wie Königswasser, Gold und Platin auf. In höherer Temperatur löst die möglichst concentrirte Selensäure Kupfer und Gold unter Bildung von seleniger Säure auf; Zink und Eisen dagegen werden unter Entwickelung von Wasserstoffgas aufgelöst. Platin erleidet in der reinen Säure keine Veränderung. Die reine Selensäure wird weder durch schweflige Säure, noch durch Schwefelwasserstoffgas oder Schwefelammonium zersetzt, und dadurch unterscheidet sie sich von der selenigen Säure. Mit Indigo und Schwefelsäure erhitzt entfärbt die Selensäure den ersteren. Die freie Selensäure fällt die Barytsalze auch bei Gegenwart von anderen Mineralsäuren; dadurch, wie auch durch Umwandlung in selenige Säure beim Kochen mit Chlorwasserstoff kann die Selensäure leicht erkannt werden.

Selensaure Salze.

Die Verwandtschaft der Selensäure zu den Basen ist fast eben so stark als die der Schwefelsäure. In Beziehung auf Farbe, Löslichkeit und physikalische Eigenschaften zeigen die selensauren Salze die grösste Uebereinstimmung mit den schwefelsauren Salzen und sind mit diesen sowie mit den chromsauren und mangansauren Salzen isomorph. Die Selensäure bildet neutrale und saure Salze, $RO.SeO_3$ und $RO.HO.2SeO_3$. Man muss die Selensäure wohl analog der Schwefelsäure als zweibasisch ansehen; die neutralen Salze sind dann $2RO.Se_2O_6 = \left.\begin{matrix}Se_2O_4\\R\end{matrix}\right\} O_4$, die sauren Salze $RO.HO.Se_2O_6 = \left.\begin{matrix}S_2O_4\\H.R\end{matrix}\right\} O_4$. Beide Reihen sind, mit Ausnahme des Baryt-, Strontian-, Kalk- und Bleioxydsalzes, in Wasser leicht löslich. Durch lange anhaltendes Kochen mit Chlorwasserstoffsäure erleiden die Lösungen der selensauren Salze Zersetzung, es findet eine Entwickelung von Chlorgas statt und die Selensäure wird zu seleniger Säure reducirt.

Zur qualitativen Erkennung der Selensäure, sowohl im freien Zustande, als in den löslichen Salzen, bietet das Verhalten gegen Barytsalzlösungen ein vortreffliches Mittel, indem sie einen in Wasser und verdünnten Säuren unlöslichen Niederschlag von selensaurem Baryt hervorbringen. Man darf jedoch, um sich von der Unlöslichkeit des selensauren Baryts in freier Säure zu überzeugen, keine Chlorwasserstoffsäure, und namentlich keine heisse, anwenden, weil diese zersetzend auf die Selensäure einwirkt. Der selensaure Baryt wie überhaupt die selensauren Salze werden beim Glühen in einem Strome von Wasserstoffgas viel leichter in Selenmetall verwandelt, als die entsprechenden schwefelsauren Salze in Schwefelmetall. Vor dem Löthrohre verhalten sich die selensauren Salze wie die selenigsauren Salze, und da man ferner die Selensäure, sowie deren Salze, durch Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure in selenige Säure und selenigsaure Salze überführen kann, so hat ihre Erkennung in keinem Falle Schwierigkeit. Wie die selenigsauren Salze, so liefern auch die selensauren Salze beim Er-

hitzen mit Salmiak sublimirtes Selen. Eine mit viel Wasser verdünnte schwach bläuliche Auflösung von Indigo in Schwefelsäure wird durch ein selensaures Salz augenblicklich entfärbt, wenn man noch etwas Schwefelsäure hinzufügt und erwärmt. Dieselbe Entfärbung erfolgt auch auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure.

Ueber die quantitative Bestimmung der Selensäure s. Art. Selen (S. 797).

Selensaurer Baryt, $BaO.SeO_3$, wird durch Fällen eines löslichen selensauren Salzes mittelst eines löslichen Barytsalzes als weisses in Wasser und Salpetersäure unlösliches Pulver erhalten. Durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure verwandelt sich derselbe in selenigsauren Baryt. In schwacher Glühhitze, bei welcher der schwefelsaure Baryt unverändert bleibt, wird der selensaure Baryt in einem Wasserstoffstrome, oft unter Feuererscheinung, zu Selenbarium reducirt, wobei die Masse ihr Ansehen nicht verändert.

Selensaures Bleioxyd, $PbO.SeO_3$, entsteht durch Fällen des selensauren Natrons mit salpetersaurem Bleioxyd und ist ein weisses in Wasser unlösliches Pulver.

Selensaures Eisenoxydul: $FeO.SeO_3 + 7HO$ (oder $5HO$), Dieses Salz ist erst in neuester Zeit von Wohlwill dargestellt worden, und entsteht, wenn man eine Lösung von Eisendraht in Selensäure in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas oder Kohlensäure eindampft. Nur bei einer 0^0 wenig übersteigenden Temperatur erhält man dieses Salz in der Form und mit dem Wassergehalte des Eisenvitriols, $FeO.SeO_3 + 7HO$. Schon bei geringer Temperaturerhöhung werden diese Krystalle unter Wasserverlust undurchsichtig, nehmen die Krystallform des Kupfervitriols, $FeO.SeO_3 + 5HO$, an, und stimmen auch im Wassergehalt mit diesem überein. Dieses letztere Salz scheidet sich jedesmal aus der Lösung aus, wenn man dieselbe bei einer etwa 5^0 C. übersteigenden Temperatur der Krystallisation überlässt.

Selensaures Kali. a. Neutrales Salz, $KO.SeO_3$. Zur Darstellung desselben verpufft man, nach Mitscherlich, ein Gemenge von 1 Thl. Selen und 2 Thln. Salpeter oder von gleichen Theilen des natürlich vorkommenden Selenbleies und Salpeters in einem glühenden Tiegel, oder auch man schmilzt selenigsaures Kali mit Salpeter zusammen. Die erhaltene Masse wird in heissem Wasser gelöst und zur Krystallisation gebracht. Zuerst krystallisirt der Ueberschuss des Salpeters und später das selensaure Kali aus. Letzteres gleicht dem schwefelsauren Kali vollkommen und ist damit isomorph. Es verpufft auf glühenden Kohlen wie Salpeter, und ist in heissem und kaltem Wasser gleich löslich.

b. Saures Salz, $KO.HO.2SeO_3$, ist, nach Mitscherlich, dem entsprechenden Schwefelsäuresalz vollkommen ähnlich und damit isomorph.

Selensaure Kali-Thonerde oder Selensäure-Kali-Alaun, $KO.SeO_3 + Al_2O_3.3SeO_3 + 24HO$. Diese Doppelverbindung wurde erst in der neuesten Zeit von R. Weber[1]) dargestellt. Man erhält dieselbe, wenn man reine Selensäure zu ein Viertel mit kohlensaurem Kali neutralisirt und in den übrigen drei Vierteln reines Thonerdehydrat auflöst. Aus der chemischen Lösung scheidet sich die obige Verbindung

[1]) Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. CVIII, S. 619.

bei freiwilligem Verdunsten nach 14 bis 20 Tagen in schönen Krystallen von 1,971 specif. Gewicht aus. Diese stimmen mit dem gewöhnlichen Alaun vollkommen überein; es sind Octaëder mit Würfel, zuweilen mit Flächen des Granatoctaëders. Der Selenalaun löst sich leichter in Wasser als der gewöhnliche Alaun, und verliert sein Krystallwasser leichter als dieser. Beim Erhitzen bläht er sich auf und verliert schon vor eintretender Glühhitze mit den letzten Antheilen Wasser einen Theil seiner Säure; bei schwacher Glühhitze wird die mit der Thonerde verbundene Selensäure vollständig ausgetrieben.

In ähnlicher Weise hat Wohlwill auch den Ammoniak- und Natronalaun der Selensäure erhalten. Der Natronalaun krystallisirt nur aus sehr concentrirten Lösungen. Selbst bei bedeutendem Ueberschusse von selensaurer Thonerde liefert die Lösung nur wenig Alaun, dagegen bedeutende Mengen von selensaurem Natron.

Zur Darstellung des Chromalauns der Selensäure muss eine Lösung von saurem chromsaurem Kali mit Selensäure und Alkohol vorsichtig erwärmt werden. Die Krystalle, welche denen des Chromalauns vollkommen gleichen, scheiden sich nur aus sehr concentrirten Lösungen und erst nach mehrwöchentlichem Stehen aus. Bei der Reduction von saurem chromsaurem Kali durch selenige Säure wird nur nicht krystallisirbares Salz erhalten.

Selensaures Kobaltoxydul: $CoO.SeO_3 + 7HO$. Man erhält dieses, dem entsprechenden schwefelsauren Salze in seinen Eigenschaften gleiche und damit isomorphe Salz durch Auflösen von reinem oder kohlensaurem Kobaltoxydul in Selensäure (Mitscherlich).

Selensaures Kupferoxyd, $CuO.SeO_3 + 5HO$, ist mit dem schwefelsauren Kupferoxyd isomorph und entsteht durch Auflösen von Kupfer oder Kupferoxyd in Selensäure (Mitscherlich). — Eine Mischung von selensaurem Kupferoxyd und selensaurem Eisenoxydul lieferte, nach Wohlwill, in einer Reihe aufeinanderfolgender Krystallisationen nur verschiedenartige Combinationen der Form des Kupfervitriols. Nur dann erhält man Krystalle von der Form des Eisenvitriols, wenn der Gehalt an letzterem überwiegend ist, wie dies Wohlwill bei einem Doppelsalze beobachtete, welches 3 Aeq. Eisenoxydul auf 2 Aeq. Kupferoxyd enthielt. — Beim Vermischen der Lösung von schwefelsaurer Magnesia mit verhältnissmässig sehr geringen Mengen von selensaurem Kupferoxyd erhält man, nach Wohlwill, Krystalle von der Form des Eisenvitriols und der Zusammensetzung: $3MgO.SO_3 + CuO.SeO_3 + 28HO$. Wendet man statt der schwefelsauren Magnesia schwefelsaures Zinkoxyd an, so krystallisirt ein Salz von der Zusammensetzung $3ZnO.SO_3 + CuO.SeO_3 + 28HO$ aus.

Selensaure Magnesia, $MgO.SeO_3 + 7HO$, gleicht in Krystallform und Löslichkeit der schwefelsauren Magnesia vollkommen.

Selensaures Natron: $NaO.SeO_3 + 10HO$. Es wird wie das entsprechende Kalisalz erhalten und schiesst aus seiner wässerigen Lösung über 40°C. in wasserfreien Krystallen an. Die wasserhaltigen Krystalle entsprechen denen des Glaubersalzes vollkommen. Wie dieses zeigt es auch bei ungefähr 33°C. seine grösste Löslichkeit in Wasser (Mitscherlich).

Selensaures Nickeloxydul, $NiO.SeO_3 + 6HO$, wird durch

Auflösen von Nickeloxydul oder kohlensaurem Nickeloxydul in Selensäure erhalten und ist mit dem entsprechenden Schwefelsäuresalz isomorph (Mitscherlich). — Eine Mischung von schwefelsaurem Nickeloxydul und selensaurem Kupferoxyd, welche nahezu gleiche Aequivalente beider Oxyde enthält, liefert, nach Wohlwill, Krystalle von der Form des Eisenvitriols.

Selensaures Silberoxyd, $AgO.SeO_3$, stimmt in Form und Eigenschaften mit dem schwefelsauren Silberoxyd überein und wird durch Auflösen von Silber in Selensäure erhalten (Mitscherlich).

Selensaure Thonerde gleicht im Allgemeinen dem schwefelsauren Salze und liefert unter denselben Umständen entsprechende basische Salze (Berzelius).

Selensaures Zinkoxyd, $ZnO.SeO_3 + 7HO$, ist mit dem Zinkvitriol isomorph. Nach Mitscherlich existiren auch Salze mit 2 und 6 Aeq. Krystallwasser. Das erstere soll über 30° C., das letztere zwischen 20° und 15° C. auskrystallisiren. Beim Vermischen der Lösung des selensauren Zinkoxyds mit einer Eisenvitriollösung entstehen, nach Wohlwill, Krystalle von der Form des Kupfervitriols. — Vermischt man eine Lösung von selensaurem Zinkoxyd mit einer solchen von selensaurem Kupferoxyd, so dass erstere in bedeutendem Ueberschusse vorhanden ist, so zeigen die anfangs sich ausscheidenden Krystalle die Form des Kupfervitriols; erst zuletzt erhält man quadratische Krystalle von der Form des selensauren Zinkoxyds. Sie sind schwach bläulich gefärbt und von entsprechend geringerem Gehalte an Kupfersalz (Wohlwill). *Gr.*

Selensalze s. S. 808.

Selenschwefel, Vulcanit, Volcanit, Schwefelselen, *Brimstone*, soll nach Stromeyer dem Salmiak auf der Insel Vulcano beigemengt sein, wodurch derselbe orangegelb gefärbt ist [1]). Dana fand ihn auch am Vulcan Kilauca auf Hawai [2]). *K.*

Selenschwefelquecksilber, Selenschwefelmercur, Selenquecksilber, Onofrit, von San Onofre in Mexico, derb, körnig, schwärzlich-bleigrau, ins Stahlgraue, metallisch glänzend, undurchsichtig, milde, im Strich glänzend, mit der Härte = 2,5 enthält nach H. Rose [3]) 81,33 Quecksilber, 6,49 Selen, 10,30 Schwefel, verflüchtigt sich im Kolben vollständig, ein schwarzes, mit Soda gemengt ein metallisches Sublimat von Mercur ergebend. Auf der Kohle vor dem Löthrohr erhitzt, verflüchtigt es sich gleichfalls, den Geruch der schwefligen Säure entwickelnd. *K.*

Selensilber, Selensilberglanz, Naumannit, *Seleniuret of Silber*, von Tilkerode am Harz, ist nach G. Rose [4]) wesentlich $AgSe$ mit wenig $PbSe$ (Selensilberblei), derb, in dünnen Platten, krystallinisch körnig abgesondert vorkommend, mit vollkommener Spaltbarkeit parallel den Hexaëderflächen, eisenschwarz, metallisch glänzend, undurchsichtig, geschmeidig, hat die Härte = 2,5, das spec. Gew. = 8,0. Vor dem Löthrohre auf Kohle schmelzbar, in der Oxydationsflamme ruhig, in der Reductionsflamme mit Aufschäumen und beim Erstarren

---

[1]) Götting. gel. Anz. 1825, S. 336. — [2]) Syst. of Min. Vol. IV, edit. II, p. 24.
[3]) Pogg. Annal. Bd. XLVI, S. 318. — [4]) Pogg. Annal. Bd. XIV, S. 471.

wieder aufglühend, mit Soda oder Borax giebt es ein Silberkorn. Im Kolben erhitzt schmelzbar, ein schwaches Sublimat von Selen und seleniger Säure gebend.

Nach del Rio soll zu Tasco in Mexico Doppeltselensilber $AgSe_2$ von bleigrauer Farbe, hexagonale Täfelchen bildend, vorkommen, welches sehr geschmeidig ist[1]). *K.*

Selensilberblei s. Selensilber.

Selensilberglanz s. Selensilber.

Selensulfide. Selen und Schwefel lassen sich in allen Verhältnissen zusammenschmelzen. Selenhaltiger Schwefel, wie er hier und da in der Natur vorkommt, ist rothgelb. Ein geringer Zusatz von Schwefel, z. B. 1 Proc., macht das Selen leichtflüssiger, intensiver roth und durchsichtig; so lange das Gemisch heiss ist erscheint es undurchsichtig schwarz und wenig flüssig; während des Abkühlens wird es dünnflüssiger dunkelroth und durchsichtig. Schmilzt man dagegen 100 Thle. Schwefel mit 1 Thl. Selen zusammen, so erhält man eine schmutzig orangegelbe Masse (Berzelius). Von allen diesen Verbindungen kennt man bis jetzt genauer nur die von Berzelius entdeckten, das Selensulfür und das Selensulfid.

Selensulfür.

Syn. Seleniges Sulfid; Zusammensetzung: SeS_2. Diese Verbindung wird erhalten, wenn man 1 Aeq. Selen mit 2 Aeq. Schwefel zusammenschmilzt, oder auch, wenn man einen Strom von Schwefelwasserstoffgas in eine Lösung von seleniger Säure leitet. Hierbei trübt sich die Flüssigkeit und nimmt allmälig eine citrongelbe Farbe an; um die Abscheidung des Niederschlags zu beschleunigen, setzt man etwas Chlorwasserstoffsäure zu, und wenn man das Ganze nun noch etwas erhitzt, so ballt sich das Selensulfür zu einem elastischen feuerrothen Niederschlage zusammen, welcher nach dem Trocknen roth erscheint. Das Selensulfür wird bei 100° C. weich und schmilzt schon bei einigen Graden über diesem Punkte; bei noch höherer Temperatur geräth es ins Sieden, destillirt über und bildet nach dem Erstarren eine durchsichtige pomeranzengelbe dem Auripigment ähnliche Masse. Verbrennt das Selensulfür an der Luft, so beobachtet man zuerst vorwaltend den Geruch nach schwefliger Säure, später jedoch wird der dem Selenoxyde eigenthümliche Rettiggeruch vorherrschend; ist jedoch der Luftzutritt nur unzureichend vorhanden, so sublimirt gleichzeitig Selen. Von Salpetersäure wird das Selensulfür nur wenig angegriffen, von Königswasser dagegen sehr leicht; es bleibt dabei röthlich gefleckter Schwefel, welcher einen Theil des Selens hartnäckig zurückhält. Alkalien lösen aus demselben leicht und vollständig den Schwefel, bei einem Ueberschusse des Alkalis auch etwas Selen auf, so dass schwefelfreies Selen zurückbleibt. Schmilzt man das Selensulfür mit wenig kohlensaurem Kali zusammen, so erhält man eine Masse, welche sich mit Zurücklassung von Selen in Wasser löst; bei Anwendung einer grösseren Menge kohlensauren Kalis löst sich die geschmolzene Masse

---

[1]) Beudant Traité de min. T. II, p. 535.

vollständig in Wasser. Die alkalischen Schwefelmetalle, vorzugsweise die Einfach-Schwefelmetalle, sowie die alkalischen Sulfhydrate zersetzen das Selensulfür, die letzteren freilich nur nach längerem Kochen, unter Abscheidung von Selen, indem sich hierbei höhere Schwefelungsstufen der Alkalimetalle bilden (Berzelius). Leitet man über das Selensulfür einen Strom von Chlorgas, so erhält man, nach H. Rose, ein Gemenge von Selensuperchlorür und Chlorschwefel, welcher letztere beim Erhitzen sich leicht verflüchtigt und reines Chlorselen zurücklässt.

Selensulfid.

Zusammensetzung: SeS_3. Man erhält dasselbe durch Zusammenschmelzen von 1 Aeq. Selen mit 3 Aeq. Schwefel. Im geschmolzenen Zustande ist es schwarz, viel weniger flüchtig als Schwefel, und lässt sich unverändert destilliren; nach dem Erkalten bildet es eine vollkommen durchsichtige, gelbrothe Masse. Das Selensulfid bleibt längere Zeit, wie der Schwefel, weich und elastisch, ohne jedoch wie dieser klebrig zu sein; nach dem vollständigen Festwerden ist es undurchsichtig und von ziegelrother Farbe. Kaustische Alkalien lösen die Verbindung ohne Rückstand auf, wenn sie im Ueberschuss angewendet werden; im anderen Falle bleibt ein Theil des Selens ungelöst zurück und das Alkali wird in Fünffach-Schwefelmetall umgewandelt (Berzelius). *Gr.*

Selenwasserstoff, Selenwasserstoffsäure, Hydroselen, Wasserstoffselenid; *Acide hydrosélénique*. Zusammensetzung: HSe. Man kennt bis jetzt nur diese eine Wasserstoffverbindung des Selens, welche das vollständige Analogon des Schwefelwasserstoffes ist und von Berzelius entdeckt und untersucht wurde. Der Selenwasserstoff ist ein farbloses Gas, welches sich bei der Zersetzung eines Selenmetalls durch eine wasserhaltige Säure bildet. Zur Darstellung desselben übergiesst man das in einer Woulf'schen Flasche oder in einem Kölbchen befindliche Seleneisen oder Selenkalium mit Chlorwasserstoffsäure oder verdünnter Schwefelsäure und fängt das entweichende Gas über Quecksilber auf:



$$FeSe + HCl = FeCl + HSe.$$

Der Selenwasserstoff bildet sich ferner, nach Correnwinder [1]), wenn man ein Gemenge von Selendampf und Wasserstoff durch eine mit Bimsteinstücken gefüllte und auf etwa 400° C. erhitzte Röhre leitet.

Das Selenwasserstoffgas zeigt anfangs einen dem Schwefelwasserstoffgase ähnlichen Geruch, verursacht aber zuletzt Trockenheit und eine stechende zusammenziehende und schmerzhafte Empfindung in der Schleimhaut der Nase. Eine nur erbsengrosse Blase dieses Gases benimmt den Geruch für mehrere Stunden und verursacht ausser lange anhaltendem Schnupfen und trockenem Husten auch eine Entzündung der Augen. Es röthet Lackmuspapier. Das specif. Gewicht = 2,795. In Wasser löst sich der Selenwasserstoff in grösserer Menge als Schwefelwasserstoff. Da sich jener in lufthaltigem Wasser rascher zersetzt als dieser, so löst man das Gas in ausgekochtem Wasser auf. Die so erhaltene Flüssigkeit ist farblos, von schwachem Geruche und hepa-

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXIV, p. 77.

thischem Geschmack, sie röthet Lackmus und färbt die Haut dauernd rothbraun. Unter Einwirkung der Luft trübt sich die Lösung, färbt sich von oben nach unten allmälig roth und lässt zuletzt alles Selen in Form von rothen Flocken niederfallen. Salpetersäure scheint ohne Einwirkung auf das Selenwasserstoffwasser zu sein. Mit Zinn erhitzt giebt (1 Vol.) Selenwasserstoffgas Selenzinn und (1 Vol.) Wasserstoffgas; über unreinem Quecksilber zersetzte sich das Gas bei längerem Stehen, wobei das Metall sich kupferig überzog (Bineau). Mit Metalloxyden zusammengebracht giebt es leicht Selenmetall und Wasser. — Die sauren Lösungen sämmtlicher Salze der schweren Metalloxyde werden durch Selenwasserstoff sowohl in Gasform, als in wässeriger Lösung gefällt; die aus Selenmetallen bestehenden Niederschläge besitzen im Allgemeinen eine braune oder schwarze Farbe, mit Ausnahme des Selenzinks, Selenmangans und Selenceriums, welche fleischroth gefärbt sind.

Selenwasserstoff verbindet sich mit den Selenalkalimetallen zu Doppelverbindungen: RSe . HSe, Selenohydraten, oder Hydroselen-Selenmetallen. *Gr.*

Selenzink, Selenzinkglanz, soll nach del Rio bei Culebras in Mexico vorgekommen sein, und zwar eines mit graulichschwarzer Farbe und ein anderes röthlichbraunes. Jenes bestand aus 49 Proc. Selen, 24 Zink, 19 Quecksilber und 1,5 Schwefel, dieses soll ähnlich zusammengesetzt sein [1]). *K.*

Sellerie, *Apium graveolens*. Von dieser, zu den Umbelliferen gehörenden Pflanze benutzen wir in unseren Küchen bekanntlich das Kraut wie die Wurzeln. Die Blätter enthalten Mannit, ätherisches und fettes Oel, Gummi und ähnliche Bestandtheile. Auch die Selleriewurzel enthält Mannit, nach Hübner auch Traubenzucker und Rohrzucker.

Die frischen jungen Schösslinge geben, nach Herapath, 1,10, getrocknet 16,27 Proc. Asche, diese besteht aus 77,2 in Wasser löslichen und 22,8 darin unlöslichen Salzen. Th. Richardson erhielt von 100 frischen Selleriepflanzen 91,5 Wasser, 7,4 trockene Pflanzensubstanz und 1,07 Proc. Asche; die Zusammensetzung derselben nach Abzug der Kohlensäure ist:

	Herapath [2])	Richardson [3])
Kali	33,1	22,1
Natron	Spur	—
Kalk	13,0	13,1
Magnesia	Spur	5,8
Eisenoxyd	Spur	—
Manganoxyd	—	1,9
Schwefelsäure	1,1	5,6
Kieselerde	1,8	3,8
Phosphorsäure	14,4	11,6
Phosphorsaures Eisenoxyd	—	2,6
Chlorkalium	—	33,4
Chlornatrium	36,5	—

---

[1]) Schweigg. Jahrb. d. Chem. u. Phys. 1828, Bd. III, S. 226. — [2]) Qu. Journ. of Chem. Soc. T. V, p. 4; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLVII, S. 383. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVII, Heft 3. Tabelle.

Der Samen von *Apium graveolens* enthält ein ätherisches Oel, nach Tietzmann 1,9 Proc. und 5,3 Proc. einer balsamischen Materie. *Fe.*

Selterswasser. Die Zusammensetzung dieses so geschätzten Mineralwassers, welches vielleicht in grösserer Quantität consumirt wird, als irgend ein anderes, ist früher (Bd. V, Tabelle unter Nro. 159) gegeben; es wird vielfach künstlich, mehr oder weniger gut, nachgemacht; von bekannt gewordenen Vorschriften sind nur folgende zu erwähnen. Murray bringt in eine Flasche mit 3 Pfd. Wasser 70 bis 75 Gran rauchende Salzsäure 6 Gran kohlensauren Kalk, dann wenn dieser gelöst ist, 10 Gran kohlensaure Magnesia und 54 Gran doppelt-kohlensaures Natron, worauf die Flasche sogleich fest verschlossen und aufbewahrt wird. Döbereiner bringt zu 1000 Cubikzoll Wasser 33,25 Gran Salzsäure von 1,06 specif. Gewicht, setzt dann 39,7 Gran kohlensaure Magnesia, 95 Gran kohlensauren Kalk und 1440 Gran doppeltkohlensaures Natron zu; die Lösung und Zersetzung der Carbonate muss natürlich in einer gut verschlossenen Flasche vor sich gehen.

Häufig wird auch nur mit Kohlensäure gesättigtes Wasser als Selterswasser bezeichnet (s. Sodawasser). *Fe.*

Semelin s. Titanit.

Semianilin, syn. Semibenzidam.

Semibenzidam nannte Zinin die später als Azophenylamin (2. Aufl. Bd. I, S. 1035) bezeichnete Base zuerst deshalb, weil er annahm, es halte in 1 Aequivalent halb so viel Kohlenstoff als das Benzidam (Anilin). *Fe.*

Seminaphtalidam nannte Zinin die aus Nitronaphtylnitrür durch Schwefelammonium erhaltene Base, weil sie in 1 Aequivalent nur halb so viel Kohlenstoff enthält, als das Naphtalidam; später hat die Base den Namen Azonaphtalidam oder Naphtidin erhalten (s. Bd. V, S. 442).

Senarmontit wurde das tesseral krystallisirende Antimonoxyd SbO_3 genannt, welches in Octaëdern krystallisirt, auch derb mit krystallinisch-körniger Absonderung, und dicht bei Mimine unweit Sensa in Constantine [1]) vorkommt, und von H. de Senarmont untersucht und beschrieben wurde. Dasselbe Mineral kommt nach Kenngott [2]) auch bei Perneck unweit Bösing in Ungarn vor. Der Senarmontit ist spaltbar parallel den Octaëderflächen, der Bruch ist muschelig bis uneben; das Mineral ist farblos, weiss bis grau, demant- bis glasartig glänzend, auch in den Wachsglanz geneigt, durchsichtig bis an den Kanten durchscheinend; Strich weiss; Härte = 2,0 — 2,5; specifisches Gewicht = 5,2 — 5,3. Im Kolben sublimirt es vollständig, kleine octaëdrische Krystalle oder weisses pulveriges Sublimat absetzend, auf Kohle vor dem Löthrohre erhitzt, giebt es starken Antimonbeschlag und verflüchtigt sich; in der Reductionsflamme erhält man Antimon; in Salzsäure löslich, die Lösung giebt bei Zusatz von Wasser einen weissen Niederschlag. *K.*

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3] T. XXXI, p. 504.
[2]) Kenngott's Uebers. d. min. Forsch. 1852, S. 41.

Senegalgummi s. Gummi (Bd. III, S. 736).

Senegawurzel, von *Polygala Senega* (Familie der *Polygaleae*), einer nordamerikanischen Pflanze, enthält ausser Fett, Harz, Gummi u. s. w. nach Gehlen[1]) 6, nach Tromsdorff[2]) 33 Proc. Senegin.

Senegin von Buchholz. B. nannte den kratzenden Stoff der Seifenwurzel (*Saponaria offic.*) Senegin, weil er ihn mit letzterem für identisch hielt (s. Polygalasäure Bd. VI, S. 621, Saponin Bd. VII, S. 240).

Senegin von Quevenne s. Polygalasäure Bd. VI, S. 621.

Senegin, modificirtes, ist ein Zersetzungsproduct des nach Quevenne (vergl. d. Art. Polygalasäure) gewonnenen Senegins, welches entsteht, wenn man jenes bei gewöhnlicher Temperatur mit 30 Thln. Salzsäure in Berührung bringt. Es quillt zu einer grünen, gallertartigen Masse auf, welche mit Wasser gewaschen und in Alkohol gelöst wird; beim Verdunsten der Lösung bleibt das modificirte Senegin zurück. Es ist gelblich weiss, schwach bitter, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Diese Lösung reagirt sauer, wird von den meisten Metallsalzen gefällt, von Wasser gallertartig niedergeschlagen. *Wp.*

Senf, a. schwarzer, brauner oder grauer. Der Samen einer häufig cultivirten Crucifere, *Sinapis nigra* L., ist verschiedentlich untersucht, jedoch ohne völlig befriedigende Resultate. Nach Hoffmann[3]) enthält derselbe: in 100 Thln.: 24 Thle. Oel, 19 Thle. Gummi, 7 Thle. Extractivstoff und Sinapin, 4 Thle. Asche, 6 Thle Wasser; sonst Eiweiss, Faser u. s. w.

Die Asche des Samens beträgt, nach James, 4,31 Proc. Sie enthält im Hundert:

Kali	12,01	Phosphorsäure	35,06
Natron	4,63	Schwefelsäure	6,79
Kalk	16,47	Kieselsäure	2,63
Magnesia	13,64	Chlornatrium	2,15
Eisenoxyd	1,06	Kohle	4,27

Der schwarze Senf besitzt im trockenen Zustande weder Geruch noch Geschmack, aber aus dem mit Wasser zum Brei angerührten Pulver entwickelt sich beides schon nach kurzer Zeit, und bei der Destillation dieses Gemenges bekommt man flüchtiges Senföl (Allylrhodanür s. 2. Aufl. Bd. I, S. 569), welches äusserst scharf ist. Es scheint hier ein ähnliches Verhältniss obzuwalten, wie bei Bildung des ätherischen Oels aus bitteren Mandeln. In der That haben Fremy und Boutron[4]) aus schwarzem Senf einen Körper dargestellt, welcher dem Mandelemulsin entspricht und den Namen Myrosin (s. d. Art.) erhalten hat. Andererseits hat Bussy[5]) aus dem Samen ein krystallisirbares

[1]) Berlin. Jahrb. (1804) Bd. X, S. 112. — [2]) Tromsd. Neues Journ. Bd. XVI, 2, S. 241; Bd. XXIV, 2, S. 22. — [3]) Archiv d. Pharm. [2.] Bd. XLVIII, S. 258. — [4]) Journ. de pharm. T. XXVI, p. 112. — [5]) Journ. de pharm. T. XXVI, p. 39; Repert. f. d. Pharm. Bd. LXIX, S. 359.

Kalisalz, das sogenannte myronsaure Kali (s. d. Art.), gewonnen, welches mit jenem unter Mitwirkung von Wasser den scharfen Geruch und Geschmack des Senföls entwickelt. Der Vorgang ist übrigens noch nicht gehörig ermittelt, auch ist es anderen Chemikern nicht geglückt, das myronsaure Kali darzustellen, sie erhielten statt dessen schwefelsaures Kali. Simon[1]) stellte durch Behandlung des Senfs mit Alkohol einen krystallisirbaren Körper dar, den er Sinapisin nannte. Er glaubte anfangs, dass hieraus sich mittelst Wassers und Myrosins das flüchtige Senföl erzeuge; später aber überzeugte er sich, dass das Sinapisin keine solche Zersetzung erleide (vergl. Schwefelcyanwasserstoff-Sinapin unter Sinapin). Auch darin stimmt der Senf mit den bitteren Mandeln überein, dass er nach der Behandlung mit Alkohol bei der Destillation mit Wasser kein flüchtiges Oel mehr giebt. Durch den Alkohol wird der eine Factor das myronsaure Kali ausgezogen, der andere Factor das Myrosin unwirksam gemacht.

Der schwarze Senf wird, mit Wasser angerührt, als Kataplasma (s. Senfteig) angewendet. Zu gleichem Zwecke gebraucht man auch wohl das über Senf abdestillirte ölhaltige Wasser (s. Senfspiritus). Mit der Zeit verliert indess das Senfpulver seine Wirksamkeit, weshalb nicht zuviel davon vorräthig gehalten werden darf. Ausserdem dient bekanntlich der Senf mit Essig mehr oder minder fein gerieben als Gewürz. Im Handel kommt das Pulver häufig mit weissem Senf, mit Mehl, und um die Farbe zu erhöhen mit Curcuma vermischt vor. Sofern es zu arzneilichen Zwecken dient, sollte man es daher stets selbst bereiten.

b. Weisser Senfsamen, *Semen sinapis alb.*, *S. erucae*, von *Sinapis alba* L. Dieser Samen hat, nach Hoffmann, dieselben Bestandtheile wie der schwarze Senf. James bekam daraus 4,15 Proc. Asche, welche im Hundert hielt:

Kali	9,80	Schwefelsäure	5,29
Natron	4,40	Chlor	0,20
Kalk	20,81	Kieselsäure	3,29
Magnesia	11,00	Kohle	2,94
Eisenoxyd	1,43	Verlust	4,24
Phosphorsäure	36,60		

Der weisse Senf ist wie der schwarze an sich fast geschmacklos, in Berührung mit Wasser aber wird er scharf, doch rührt diese Schärfe hier nicht von der Bildung eines flüchtigen Oels her, denn bei der Destillation erhält man davon keine Spur. Es ist noch nicht ermittelt, welchem Stoffe die Schärfe ihren Ursprung verdankt. Das sogenannte Erucin, welches sich, nach Simon, ebenfalls im weissen Senf finden soll, ist bislang ein problematischer Körper. Als sonstige Bestandtheile des Samens werden übrigens angegeben: gelber Farbstoff, äpfelsaurer und citronsaurer Kalk. *Wp.*

Senffettsäure. Die feste Säure aus dem fetten Oele des weissen und schwarzen Senfsamens ist Erucasäure, im schwarzen Senfsamen neben Stearinsäure.

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. XLIII, S. 651; Bd. XLIV, S. 593.

Senföl, ätherisches. Das durch Destilliren des Senfsamens mit Wasser erhaltene ätherische Oel ist identisch mit Allylrhodanür (s. d. 2te Aufl. Bd. I, S. 569).

Senföl-Ammoniak, syn. Thiosinamin, eine organische sauerstofffreie schwefelhaltende Base, durch Einwirkung von Ammoniak auf ätherisches Senföl entstehend (s. unter Allylrhodanür, Abkömmlinge, 2te Aufl. Bd. I, S. 575).

Senföl, fettes, a. des schwarzen Senfs. Der schwarze Senf enthält etwa 18 bis 24 Proc. fettes Oel, welches durch Pressen des gelinde erwärmten und zerstossenen Samens gewonnen wird. Es ist bräunlich gelb, schmeckt milde, riecht schwach nach Senf, erstarrt bei —17,5^0 und gehört zu den nicht trocknenden Oelen. Nach Darby[1]) enthält das fette Senföl Glycerid von drei fetten Säuren: Stearinsäure, Erucasäure und Oleïnsäure.

Wird das Oel mit Natronlauge verseift, die in Wasser völlig lösliche Seife wiederholt mit Kochsalz ausgeschieden, bis sie von Glycerin frei ist, so scheiden sich daraus durch Zusatz von Salzsäure die fetten Säuren ab, welche an Bleioxyd gebunden werden. Das oleïnsaure Bleioxyd wird mit Aether ausgezogen, stearinsaures und erucasaures bleiben zurück. Man digerirt sie mit Alkohol, welcher Salzsäure enthält, und bekommt unter Abscheidnng von Chlorblei eine Auflösung der beiden Säuren in Alkohol, aus welcher zuerst die Stearinsäure, später die Erucasäure in glänzenden rein weissen Nadeln auskrystallisirt. Ihre Formel ist $= HO . C_{44} H_{41} O_3$. Sie schmilzt bei 34^0 C. Die Oleïnsäure ist identisch mit der gewöhnlichen Oelsäure $C_{36} H_{34} O_4$.

b. Oel des weissen Senfs. Der weisse Senf enthält an 36 Proc. fettes Oel. Es ist hell bernsteingelb, geruchlos, von mildem Geschmack und erstarrt in starker Winterkälte nicht, sondern wird bloss dickflüssiger und trübe. Nach Darby ist es ein Gemenge von erucasaurem und elaïnsaurem Lipyloxyd. *Wp.*

Senföl-Schwefelwasserstoff, Allylrhodanür-Bisulfhydrat. Zersetzungsproduct des ätherischen Senföls (s. 2te Aufl. Bd. I, S. 584).

Senfsäure nennt E. Simon verschiedene saure Producte, welche er aus Senfsamen erhalten hat. Er behandelt weissen Senfsamen, der mit Wasser angemacht einige Zeit gestanden hat, mit Aether, lässt die ätherische Lösung verdunsten, zieht den Rückstand mit Wasser aus, verdampft die Lösung nochmals, und zieht den Rückstand jetzt nochmals mit Aether aus, verdunstet und krystallisirt aus Alkohol um. Dieser saure Körper soll nicht flüchtig sein, Alkalien nicht färben, Eisenoxydsalze röthen.

Simon benannte als Senfsäure auch eine flüchtige Säure, welche er aus schwarzem Senfsamen, Meerrettig oder Löffelkraut mit Wasser unter Zusatz von wenig kohlensaurem Natron auszog; die Lösung wird nach dem Abdampfen mit Schwefelsäure versetzt destillirt; die so er-

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIX, S. 1. ff.

haltene Säure gleicht der Ameisensäure, sie reducirt die Silbersalze; die übrigen Salze dieser Säure sind schwieriger krystallisirbar und leichter löslich als die ameisensauren Salze[1]).

Nach den vorliegenden Untersuchungen liegt kein Grund vor, die Senfsäuren für eigenthümliche Säuren anzusehen. *Fe.*

Senfsamen s. Senf.

Senfspiritus, ein zum äusserlichen Gebrauche verwendetes Arzneimittel, eine Auflösung von ätherischem Senföl in Spiritus, die bald stärker bald schwächer bereitet wird, durchschnittlich ein Scrupel Oel auf die Unze Spiritus. Man hat auch vorgeschlagen, Senfpulver mit Wasser zum Teige angerührt einige Zeit stehen zu lassen, dann die Masse mit Alkohol zu übergiessen und diesen abzudestilliren.

Ein gleichförmigeres Präparat erhält man ohne Zweifel durch Auflösung des fertigen Oels. *Wp.*

Senfteig, Senfpflaster, *Sinapismus*, ist eine Mischung aus gleichen Theilen Pulver von schwarzem Senf und Wasser (zuweilen mit Essig), welche durch das sich nach kurzer Zeit unter Mitwirkung des Wassers bildende flüchtige Senföl (vergl. d. Art. Senf, schwarzer) einen penetranten Geruch annimmt und auf die Haut gebracht, diese stark röthet. Hier und da wird von Aerzten auch ein *Sinapismus fortior* verordnet. Dieser wird aus 8 Thln. frisch geriebenem Meerrettig, 4 Thln. Senfpulver, 8 Thln. Sauerteig und 1 Thl. schwarzem Pfefferpulver bereitet, welche man zusammen mit einer hinreichenden Menge concentrirtem Essig zur Pasta anstösst.

Da der Senfsamen öfters der Verfälschung ausgesetzt ist, wonach der daraus bereitete Senfteig weniger wirksam oder unwirksam ist, so schlägt Lepage[2]) vor, statt dessen Meerrettigwurzel anzuwenden, die unter ähnlichen Umständen gleichfalls Senföl liefert. Man soll sie, in kleine Stücke zerschnitten, vorsichtig trocknen, pulvern und 4 Thle. des Pulvers, mit 1 Thl. gepulvertem weissen Senf gemischt, zum Gebrauch in gut verschlossenen Gläsern aufbewahren. Bei der Anwendung wird 1 Thl. dieses Gemisches mit 3 Thln. Wasser angerührt, wo dann das Myrosin des weissen Senfs, das durch das Trocknen der Wurzel unwirksam gewordene Myrosin derselben ersetzend, alsbald die Bildung des flüchtigen Oels veranlasst.

Heisses Wasser darf zur Bereitung des Senfteigs nicht angewendet werden, weil dadurch das Myrosin seine Kraft verliert und kein Senföl gebildet wird. Andererseits muss man den Senfteig immer frisch bereiten, weil er durch Abdunsten des Oels bald an Wirksamkeit verliert. *Wp.*

Senkwage s. Aräometer (2. Aufl. Bd. II, Abthl. 1, S. 165).

Sennesbitter s. den folgd. Art. und d. Art. Cathartin.

Sennesblätter, *Folia Sennae*. Der Handel bringt uns dieses

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. XLIV, S. 601; Bd. L, S. 382.
[2]) Journ. de pharm. et de chim. T. XXVII, p. 268.

zum Purgiren so häufig angewendete Arzneimittel in mehreren Sorten, welche alle von verschiedenen Arten der Gattung *Cassia*, Familie der *Leguminosae* abstammen. Man unterscheidet drei Sorten:

a. Alexandriner Sennesblätter. Sie kommen von *Cassia acutifolia*, einem in Aegypten, Nubien und Arabien einheimischen Strauche. Sie sind gleichpaarig gefiedert, die Fiederblättchen schief, eilanzettförmig oder fast eirund, zugespitzt, weichspitzig, ganzrandig, 8 bis 15 Linien lang, 2 bis 5 Linien breit, papierartig steif, leicht zerbrechlich, schwach filzig, oben blass gelbgrün, unten blass blaugrün, mit etwas hervorragender Mittelrippe und einem wenig verdickten Rande. Der Geruch ist schwach aber widerlich, der Geschmack erst süsslich, dann bitter und schleimig. Gewöhnlich ist dieser Sorte eine grössere oder geringere Menge von der folgenden beigemischt, was wohl nicht als Verfälschung anzusehen ist. Es finden sich aber auch die Blätter von *Cynanchum Arghel*, eines zu den Asclepiadeen gehörigen Strauchs, dazwischen, die man übrigens leicht erkennen kann. Diese sind kurzgestielt, lanzettförmig, nicht schief, 6 bis 15 Linien lang, 1 bis 4 Linien breit, kurz zugespitzt, in den Blattstiel verschmälert, ziemlich dick, lederartig, kaum geadert, beiderseits runzlig, filzig, weisslich gelb oder gelbgrün. Der Geschmack ist anhaltend bitter.

b. Tripolitanische Sennesblätter. Sie stammen von *Cassia obovata*, einem in Aegypten, Tripolis und Syrien vorkommenden Strauche. Die Fiederblättchen sind schief, verkehrt eiförmig, stumpf oder eingedrückt, weichspitzig, ganzrandig, übrigens der vorigen Sorte ähnlich. Arghelblätter finden sich nicht dazwischen.

c. Ostindische oder Tinnerelly-Sennesblätter. Sie kommen von *Cassia acutifolia*, einem in Arabien und Indien einheimischen Strauche. Die Fiederblättchen haben 1 bis $1^1/_2$ Zoll Länge, 3 bis 4 Linien Breite, sind daher verhältnissmässig grösser und schmäler als die der vorhergehenden Sorten. Sie sind schief, lanzettförmig, zugespitzt, weichspitzig, ziemlich glatt, dünn, blass gelbgrün, frei von Arghel. Geruch und Geschmack wie bei der vorigen.

Alle drei Sorten sind mehr oder minder mit Stielen und Hülsen vermischt und bestehen grösstentheils aus zerbrochenen Blättern; die ostindischen sind am reinsten und am besten conservirt. Verfälschungen kommen ausser mit den schon erwähnten Arghelblättern mit den Blättern von *Colutea arborescens*, *Coriaria myrtifolia* und *Globularia Alypum* (*Senné sauvage*) vor. Die ersteren sind ausgerandet oder verkehrt herzförmig, dunkelgrün, zart, sehr bitter, ein wenig zusammenziehend; die zweiten sind grösser und dicker, eilanzettförmig, glatt, ganzrandig, dreinervig, haben einen eigenthümlich widerlichen Geruch und einen zusammenziehenden Geschmack; die letzteren sind 3 bis 10 Linien lang, 2 bis 4 Linien breit, verkehrt eilanzettlich oder lanzettkeilförmig, in den Stiel verschmälert, ganzrandig, breitspitzig, derb lederartig, matt gelbgrün, auf der Oberseite mit kleinen Drüsen bedeckt. Der Geruch erinnert an frische Weidenrinde, der Geschmack ist sehr bitter und zusammenziehend.

Die Sennesblätter sind öfters chemisch untersucht, jedoch hat man das eigentlich wirksame Princip derselben bis jetzt nicht rein darzustellen vermocht. Ebenso muss es dahin gestellt bleiben, ob die ver-

schiedenen Sorten eine gleiche chemische Beschaffenheit haben, obwohl ihre Aehnlichkeit sich deutlich herausgestellt hat.

Lassaigne und Feneulle[1]) haben eine Untersuchung der Sennesblätter, wahrscheinlich der Alexandriner, geliefert. Danach enthalten sie eine geringe Menge flüchtiges Oel, welches sich durch Destillation mit Wasser gewinnen lässt und den eigenthümlichen Geruch der Blätter verursacht. Aus dem mit kaltem Wasser bereiteten Infusum gerinnt beim Kochen ein wenig Eiweiss. In der Abkochung der Sennesblätter entsteht durch essigsaures Blei ein Niederschlag. Wird derselbe unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt, so löst sich Aepfelsäure und äpfelsaurer Kalk auf, die sich durch Alkohol scheiden lassen. Aus dem gebildeten Schwefelblei zieht kochender Alkohol einen Farbstoff aus, der beim Verdunsten als braungelbe Masse zurückbleibt, mit gelber Farbe in Wasser löslich ist und daraus durch neutrales und basisch-essigsaures Blei gefällt wird. Er enthält Stickstoff und giebt deshalb bei der trockenen Destillation Ammoniak, von Salpetersäure wird er schön roth. Mit kohlensaurem Natron versetzt, färbt er mit Alaun gebeizte Seide schön gelb, Leinen und Baumwolle ocherfarbig. — Das mit essigsaurem Blei ausgefällte Decoct giebt nach Entfernung des überschüssigen Bleies durch Schwefelwasserstoff beim Abdampfen ein Extract, welches in Alkohol mit Hinterlassung einer braunen gummiartigen Substanz löslich ist. Die alkoholische Lösung enthält einen eigenen Extractivstoff nebst essigsaurem Kali. Der Kaligehalt des letztern wird durch Schwefelsäure abgeschieden, die überschüssige Schwefelsäure mit kohlensaurem Blei, das gelöste Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt. Die filtrirte Flüssigkeit liefert beim Abdampfen ein bitteres Extract, welches die Verfasser als das Wirksame der Sennesblätter betrachten und Cathartin genannt haben. Es ist dunkel rothgelb, von eigenthümlichem Geruch, zieht Feuchtigkeit an, löst sich in jedem Verhältniss in Alkohol und Wasser, aber nicht in Aether, enthält keinen Stickstoff, wird von Chlor gebleicht, von Jod nicht verändert. Alkalien färben es dunkler, schwefelsaure Thonerde braun. Von Brechweinstein und neutralem essigsaurem Blei wird es nicht gefällt, wohl aber von basisch-essigsaurem Blei mit hellgelber Farbe. Ebenso von Galläpfelaufguss. — Absoluter Alkohol oder Aether zieht aus den Sennesblättern ein fettes Oel und Blattgrün aus. Sie enthalten ausserdem weinsauren Kalk in ziemlicher Menge und einige andere Salze.

Deane[2]) hat eine vergleichende Untersuchung der verschiedenen Sorten von Sennesblättern geliefert, die jedoch lediglich auf eine Bestimmung des mit Wasser und Spiritus daraus gewonnenen Extracts herauskommt.

Bley und Diesel[3]) konnten flüchtiges Oel und Aepfelsäure in der Senna nicht nachweisen. Als Bestandtheile derselben geben sie an: mehrere Harze, darunter ein gelbes Harz (Chrysoretin), Fett, Pektin, Extractivstoff (Feneulle's Cathartin) u. s. w.

Das Chrysoretin, einen der Chrysophansäure nahestehenden Körper, erhält man, wenn die Sennesblätter durch wiederholte Infusion mit Wasser erschöpft, der Auszug zur Extractdicke abgedampft und dieses

---

[1]) Annal. de chim. et de pharm. T. XVI, p. 58; Journ. de Pharm. 1824 T. X, p. 58. — [2]) Pharm. Journ. and Transactions, 1844, Vol. IV, p. 61. — [3]) Archiv d. Pharm. [2.] Bd. LV, S. 257.

Extract mehrmals mit 75procentigem Alkohol ausgekocht wird. Von der alkoholischen Lösung wird der grösste Theil des Alkohols abdestillirt, der Rest durch Verdampfen im Wasserbade entfernt, bis der Rückstand Syrupsconsistenz hat. Diesen Syrup digerirt man wiederholt mit Aether, bei dessen Entfernung das Chrysoretin als eine bräunlichgelbe Masse zurückbleibt, die nach Senna riecht, bitter schmeckt und von Alkalien mit prächtig rother Farbe gelöst wird. Die alkoholische Lösung desselben giebt mit Zinnchlorür, essigsaurem Blei und salpetersaurem Quecksilberoxydul gelbe Niederschläge, salpetersaures Silber wird dadurch reducirt. Von Salpetersäure wird das Chrysoretin theilweise zersetzt. Es enthält keinen Stickstoff.

Wird das syrupartige wässerig-spirituöse Extract der Sennesblätter nach Entfernung des Chrysoretins durch Aether mit kohlensaurem Ammoniak behandelt, so erhält man eine dunkelbraune Flüssigkeit, aus welcher durch überschüssige verdünnte Schwefelsäure ein Braunharz gefällt wird, welches dem Phäoretin des Rhabarbers sehr nahe steht. Beim Abstumpfen der überschüssigen Säure mit kohlensaurem Kali scheidet sich noch etwas Braunharz ab. Wird die davon abfiltrirte Flüssigkeit im Wasserbade zum Extract abgedampft, das Extract mit 75procentigem Alkohol erschöpft, der Alkohol verdunstet, so bleibt ein braunes in Alkohol und Wasser gleich lösliches Extract von eigenthümlichem Geruch und bitterem ekelhaftem Geschmacke zurück, welches sich mit Alkalien intensiv rothbraun färbt. Dieser Körper, welcher noch Braunharz enthält, entspricht Feneulle's Cathartin.

Neuerdings hat sich Martius[1]) mit Untersuchung der Sennesblätter beschäftigt. Feneulle's Cathartin konnte auch er in keiner Weise rein erhalten, vielmehr enthielt dasselbe stets noch verschiedene Mineralsalze, Farbstoff, einen zuckerartigen Körper und zuweilen kleine Mengen büschelförmiger in Aether und Alkohol löslicher Krystalle, die er für Margarin hielt. Was den Farbstoff der Sennesblätter betrifft, so ist derselbe wahrscheinlich Chrysophansäure. Er kommt, wie in der Rhabarber, mit ein paar anderen Körpern zusammen vor, mit Aporetin und Phäoretin, vielleicht hängt von denselben die purgirende Eigenschaft der Sennesblätter ab.

Um die Chrysophansäure zu gewinnen, werden die Blätter zweimal mit Wasser digerirt, welches etwas kohlensaures Natron enthält. Die abgepressten Flüssigkeiten geben mit verdünnter Schwefelsäure einen gelbbraunen Niederschlag, in welchem sich sehr bald Gypskrystalle zeigen. Man trocknet ihn und zieht mit Aether aus, wobei eine braune Masse zurückbleibt (Aporetin?). Die ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten ein gelbes körniges Pulver, welches sich in siedendem Alkohol zum Theil auflöst, und einen dunkelbraunen Körper hinterlässt (Phäoretin?). Beim Erkalten des Alkohols scheiden sich Krystalle von Margarin aus. Die davon gesonderte alkoholische Lösung wird mit Wasser versetzt und abgedampft, der Rückstand mit Alkohol aufgenommen, der Alkohol verdunstet und das jetzt Zurückbleibende mit Aether behandelt. Die ätherische Flüssigkeit liefert beim Verdunsten eine Masse, die in 85procentigem Alkohol aufgenommen wird, wobei wiederum ein rothbrauner Körper zurückbleibt. Aus der alkoho-

---

[1]) Monographie der Sennesblätter, Leipzig L. Voss 1857.

lischen Lösung bekommt man endlich die Chrysophansäure in Gestalt einer intensiv gelben warzigen Masse.

Nach Martius hängt die Wirksamkeit der Sennesblätter von der Chrysophansäure ab. Sawicki[1]) bestreitet dies, so wie er überhaupt das Vorhandensein dieser Säure in den Sennesblättern in Frage stellt, wenn schon gewisse Reactionen, namentlich die Rothfärbung des Decocts durch Alkalien und die Fällbarkeit des gelben Farbstoffs durch essigsaures Blei darauf hindeuten. Es liegt nach Sawicki ein Widerspruch darin, dass Wasser bei weitem leichter und vollständiger die wirksamen Bestandtheile der Sennesblätter auszieht als Alkohol, zumal wenn er stark ist, und dass die Wirksamkeit derselben von der Chrysophansäure abhängen solle, da diese umgekehrt viel besser in Alkohol, in Wasser aber fast gar nicht löslich sei. Zwar ziehe Alkohol aus der Rhabarberwurzel auch nicht alles Wirksame (Chrysophansäure) aus, doch verhältnissmässig viel mehr, als aus den Sennesblättern. Nach Wiggers klärt sich dieser Widerspruch vielleicht dadurch auf, dass in beiden die Chrysophansäure nur zum Theil frei und in Alkohol löslich, in der einen Substanz mehr als in der andern, zum Theil aber an Basen gebunden und dadurch unlöslich sei.

Martius fand in den Sennesblättern 9 bis 12 Proc. Asche; diese besteht nach ihm (1. und 2.) und nach Schreiber (3.) in 100 Thln. aus:

	von Alexandriner Blättern:	von Tinnerelly-Blättern:	
	(1.)	(2.)	(3.)
Kali	16,58	11,20	13,47
Natron	1,08	8,50	1,24
Magnesia	7,46	6,10	0,85
Kalk	35,92	36,28	35,36
Phosphorsaures Eisenoxyd	0,32	5,70	1,50
Kieselsäure	2,00	4,06	14,49
Chlor	0,35	0,70	3,81
Schwefelsäure	2,95	3,52	1,45
Kohlensäure	24,75	21,10	23,57
Sand und Kohle	6,97	3,69	—
Phosphorsäure	—	—	3,82

Die sogenannten Sennesbälge, *Folliculi sennae*, d. h. die Früchte der Sennasträucher waren früher auch officinell und finden sich jetzt zuweilen den Blättern beigemengt. Sie haben nach Feneulle und Lassaigne dieselben Bestandtheile, wie diese, nur in andern Verhältnissen.

Die Sennesblätter finden vielfache Verwendung als Laxirmittel; der Wiener Trank, das *Infusum Sennae compositum* oder *Aqua laxativa Viennensis* ist eine Auflösung von Manna und einem Salz, Seignettesalz oder Glaubersalz, in einem Aufguss von Sennesblätter.

Der sogenannte St. Germainthee, *Species laxantes St. Hermanni*, enthält gemengt mit Fliederblumen (*Flores sambuci*), Cremortartari, Fenchel, Anissamen und Sennesblätter, die jedoch zuerst mit Alkohol extrahirt und dadurch grösstentheils ihrer Farbe beraubt sind. Man hat behauptet, durch den Alkohol werde derjenige Bestandtheil der Sennesblätter

[1]) Dissertatio inaugural. Dorpati 1857.

entfernt, der beim Gebrauch derselben häufig Leibschmerzen verursache. Heerlein [1]) fand, dass der mit Alkohol aus $3^1/_2$ Unzen Sennesblätter bereitete und zur Extractdicke eingedampfte Auszug ohne alle Wirkung eingenommen werden konnte; als er jedoch später den alkoholischen Auszug, zumal den mit 60procentigem Weingeist bereiteten, ohne weiteres Abdampfen verwendete, zeigte sich allerdings eine abführende Wirkung, die aber nicht so stark war, wie die des wässerigen Infusums. Demnach werden die Sennesblätter zwar durch die Extraction mit Alkohol eines Theils ihrer abführenden Bestandtheile beraubt, ob aber der vorbenannte Zweck damit erreicht werde, bleibt immerhin fraglich. *Wp.*

Sepeerin, Sipeerin s. Sipirin.

Sepia [2]). Der Dintenfisch, *Sepia officinalis* und *S. elegans Blanv.*, fast in allen europäischen Meeren heimisch, liefert der Pharmacie und Technik zwei Producte: das sogenannte *Os sepiae*, weisses Fischbein, Meerschaum, Sepie und die Flüssigkeit seines Dintenbeutels, die unter dem Namen Sepia als Malerfarbe verwendet wird.

Das *Os sepiae* ist die kalkige Rückenschale oder der Rückenschild des Thieres. Dieselbe ist weiss, eilänglich, ziemlich platt, auf beiden Seiten etwas gewölbt, 5 bis 10 Zoll lang, $1^1/_2$ bis 3 Zoll breit. Im Sepienknochen finden sich zellige Kalklagen auf beiden Flächen einer hornartigen Haut aufgelagert. Die obere Kalkschicht ist dünn, aber sehr fest, von theils höckeriger, theils gestreifter Oberfläche. Die untere sehr dick, aber locker, und aus zahlreichen horizontalen porösen Blättern bestehend, welche mit senkrecht gestellten, dichotomisch gespaltenen und quergestreiften Säulchen regelmässig abwechseln. Die Bildung der Kalkstäbchenschichten beginnt schon beim Embryo. Sowohl durch seine Entstehung, als auch durch Structur und Zusammensetzung ist das *Os Sepiae* von den Knochen wesentlich verschieden.

John analysirte die innere Schale und fand im oberen Beleg derselben kohlensauren Kalk mit Spuren von basisch-phosphorsaurem Kalk 80 Proc., gallertige in Wasser und kalter Kalklösung unlösliche Haut 9 Proc., Wasser und Spuren von Magnesia 4 Proc.; im unteren porösen Belege fand er: kohlensauren Kalk mit Spuren von phosphorsaurem Kalk 85 Proc., gallertige Haut 4 Proc., Wasser und Spuren von Magnesia 4 Proc. Forchhammer fand im *Os Sepiae* 0,10 Proc. kohlensaure Magnesia.

Das *Os Sepiae* hat einen schwachen Seegeruch, eine weissgelbe Farbe und einen kaum merklichen Seegeschmack. Oefters findet man es auf dem Meere schwimmend, was nach Einigen davon herkommen soll, dass das Thier seinen Rückenschild jährlich wechselt. Fein gepulvert und getrocknet wird das weisse Fischbein zu Zahnpulver und auch als inneres Heilmittel gegen den Kropf angewendet, ist aber nun so ziemlich obsolet. In den Gewerben benutzt man es zum Poliren, zum Modelliren für feine Goldarbeiten, u. dergl. mehr.

Im Grunde des Mantels an der Bauchseite liegt der birnenförmig

---

[1]) Arch. d. Pharm. Bd. LII, S. 20.

[2]) Literatur: v. Siebold, Vergl. Anat. S. 373. — Schlossberger, Vergl. Thierchemie S. 120. — Th. Martius, Lehrb. der pharm. Zoologie S. 143.

gestaltete Dintenbeutel des Thieres, dessen Ausführungsgang hinter dem After nach oben in den Darm mündet, so dass sein dintenartiger Inhalt, die Sepia, sich in den Mastdarm ergiesst. Das Thier spritzt diese braunschwarze Flüssigkeit bei annähernder Gefahr aus, um verfolgenden Feinden zu entgehen. Ueber die chemische Zusammensetzung dieser Flüssigkeit, vergl. den Art. Schwarzes Pigment (d. B. S. 405). Eingetrocknet wird sie in der Malerei als eine sehr geschätzte braune Farbe, braune Sepia, Sepiatusche gebraucht. Die Angabe, dass man aus ihr in China die schwarze Tusche bereite, ist nach Th. Martius unrichtig. Nach diesem Schriftsteller soll sie aber in Italien zum Schreiben wie Dinte angewendet werden. *G.-B.*

Sepiolith syn. mit Meerschaum (von *σηπιον* Meerschaum und *λιϑος* Stein).

Sepirin s. Sipirin.

Septarien. Von der Mark fand Septarien aus einem der Kreideformation aufgelagerten Mergel von Killwinkel bei Hamm, bestehend aus 98,7 kohlensauren Kalk, 0,3 kohlensaurer Magnesia und 0,8 Thon und Kieselerde.

Septische Säure, ein älterer selbst früher wenig gebrauchter jetzt obsoleter Name für Salpetersäure, weil sie aus faulenden stickstoffhaltenden Substanzen entsteht.

Septon (von *σηπτικος*, faulend) hatte Mitchil den Stickstoff genannt, vielleicht weil die stickstoffhaltenden organischen Substanzen leicht faulen.

Serbian s. Miloschin.

Sericin (von *serica*, Seide), Schlossberger [1]) schlägt diese Bezeichnung vor für das Fibroïn der Seide und der Spinnenfäden (s. d. A.), die, nach ihm, identisch sind, aber verschieden von der Substanz des Badeschwamms, für welche er den Namen Fibroïn (s. d. B. S. 383) beibehält.

Sericin hatte man wegen des seideartigen Ansehens das Myristin, das Glycerid der Myristinsäure genannt; und ebenso als

Sericinsäure die Myristinsäure selbst bezeichnet (s. Bd. V, S. 418).

Sericit nannte List [2]) den krystallinischen Bestandtheil des sogenannten Taunusschiefers, nach ihm, $2\,FeO.3\,SiO_3 + 2\,KO.3\,SiO_3 + 4\,Al_2O_3.3\,SiO_3 + 3\,HO$. Unter der Voraussetzung, dass Eisenoxydul und Eisenoxyd in dem Minerale enthalten sei, wie dies bei verwandten Mineralen öfter der Fall ist, würde sich dagegen die einfachere Formel: $2\,(KO.HO) + 3\,(Al_2O_3.2\,SiO_3)$ ergeben, worin neben Kali etwas Eisenoxydul, Natron und Talkerde und neben Thonerde etwas Eisenoxyd enthalten ist.

List fand bei Naurod dieses Mineral auf Quarz in blätterigen Partien, lauchgrün, ins Grünlich- bis Gelblichweisse, seidenglänzend,

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CX, S. 245. — [2]) v. Leonh. Jahrb. 1851, S. 345; Kenngott's Uebers. 1852, S. 52; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1850, S. 740 u. 820; 1852, S. 867 u. 972; 1854, S. 900; 1856, S. 908.

in dünnen Blättchen halbdurchsichtig, nach einer Richtung leicht spaltbar. Härte = 1,5, specif. Gewicht = 2,8. Er giebt beim Glühen Wasser und färbt sich bei Luftzutritt gelblich. Vor dem Löthrohre blättern sich dünne Blättchen auf und schmelzen mit starkem Leuchten zu grauem Email. Mit Flüssen giebt er Eisenreaction.

Den Taunusschiefer hält List für ein Gemenge von Quarz und Sericit und vermuthete auch, dass in dem Schalsteine vom Harz das glimmerige Mineral desselben nicht Chlorit sei. *K.*

Serikolith, Atlasspath, *Satin-Spar*, von Alston-Moor in Cumberland, bisher für faserigen Arragonit gehalten, gehört nach G. Rose's neuesten Untersuchungen (deutsche geolog. Gesellsch. VIII, 545) nicht zum Arragonit, sondern zum Kalkspath. *K.*

Serolin nannte Boudet[1]) ein Fett, welches er im Blutserum fand und als diesem eigenthümlich betrachtet; man erhält es, wenn man das reine eingetrocknete Serum mit Aether oder kochendem absoluten Alkohol auszieht; beim Verdunsten der Lösung bleibt das Serolin zurück; etwas anhängendes Oleïn kann schon durch Abwaschen mit kaltem Alkohol entzogen werden. Nach Boudet ist das Serolin eine fast weisse Masse auch unter dem Mikroskop nichts Krystallinisches zeigend; nach Verdeil und Marcet[2]) bildet es aus siedendem Alkohol umkrystallisirt perlmutterglänzende Blättchen, löst sich nicht in Wasser, ist wenig in kaltem, leichter in heissem Alkohol und in Aether löslich, durch kaustisches Kali wird es nicht verseift; es schmilzt bei 35° C. Eigenthümlich ist, dass dieses Fett in Blutwasser gelöst sein soll, nachdem es aber ein Mal abgeschieden ist, sich nicht mehr darin löst. — Gobley[3]) nimmt nach seinen Untersuchungen an, dass Serolin ein Gemenge mehrerer Fette von veränderlichem Schmelzpunkt und keine eigenthümliche Verbindung sei. *Fe.*

Serpentariawurzel, von *Aristolochia Serpentaria* L., einer amerikanischen Pflanze. Nach Bucholz enthält dieselbe Harz, Gummi, flüchtiges Oel ($^1/_{200}$) u. s. w.

Die medicinische Wirksamkeit der Wurzel beruht nach Chevalier auf dem gelben Extracte, welches den Namen Serpentarin erhalten hat. Man erhält dasselbe auf folgende Art: Die Wurzel wird mit Wasser ausgekocht, das Decoct mit neutralem essigsauren Blei gefällt, und der Niederschlag nach dem Auswaschen und Trocknen mit Alkohol gekocht, welcher von dem Präcipitate einen grossen Theil auflöst. Die alkoholische Lösung wird abgedampft, aus dem Rückstande zieht Wasser das Serpentarin aus, während Harz ungelöst bleibt. Die Auflösung desselben ist goldgelb, schmeckt sehr bitter und reizend, von Alkalien wird sie braun gefärbt, von Quecksilber-, Kupfer- und Eisensalzen nicht gefällt, von basisch-essigsaurem Blei erst nach einer Weile. *Wp.*

Serpentarin s. Serpentariawurzel.

Serpentin[4]), prismatischer Serpentinsteatit, hemi-

---

[1]) Journ. de pharm. (1833). T. XIX, p. 291; Annal. d. Chim. u. Pharm. Bd. X, S. 103. — [2]) Journ. de pharm. [3] T. XX, p. 89; Jahresber. v. Liebig u. Kopp, 1851. S. 587. — [3]) Journ. de pharm. [3] T. XXI, p. 241; Pharm. Centralbl. 1851. S. 766.

[1]) Wegen der zahlreichen Untersuchungen von Serpentinen ist auf die in

prismatischer Pikrosminsteatit, Ophiolith, Ophit, Pikrolith, Marmolith, Metaxit, Williamsit, Bowenit, Chrysotil, schillernder Asbest, Asbest, Amianth, Baltimorit, Antigorit, Bergleder, Bergkork, Bergflachs, Bergfleisch, Bergwolle, Bergpapier. Der Serpentin enthält als wesentliche Bestandtheile Kieselsäure, Magnesia und Wasser, mit wechselnden aber nicht bedeutenden Mengen Eisenoxyduls als Stellvertreter der Magnesia; die wahrscheinlichste Formel ist: $3(MgO.2HO) + 2(3MgO.FeO.2SiO_3)$. Er ist vorherrschend dicht, Gebirgsmassen und Stöcke bildend, derb, eingesprengt, plattenförmig vorkommend, zum Theil auch mit blätteriger und körniger Absonderung, schieferig, pseudomorph nach verschiedenen Mineralen, auch faserig, parallel oder verworren faserig, Gangtrümmer, Platten und Adern, derbe Massen, Ueberzüge u. s. w. bildend, hat wegen mannichfachen Wechsels in den Mengen seiner wesentlichen Bestandtheile und wegen Beimengungen und der verschiedenen Art des Vorkommens zahlreiche Varietäten ergeben, von denen verschiedene als eigene Species betrachtet worden sind, wie der Pikrolith, Williamsit, Bowenit, Antigorit, Baltimorit u. a.

Die Serpentine sind im Allgemeinen grün gefärbt, auch gelb, grau, roth, braun bis schwarz, einfarbig und bunt (die dichten), gefleckt, geadert, geflammt, gestreift, wachsartig glänzend, wenig bis matt, der faserige (Chrysotil genannte) seidenartig glänzend, durchscheinend bis undurchsichtig; Strich weiss oder grau. Härte = 3,0 bis 4,0; milde oder wenig spröde, dünne Fasern biegsam; specif. Gewicht = 2,5 bis 2,7; zum Theil etwas fettig anzufühlen, nicht an der Zunge hängend. Im Glasrohr erhitzt, giebt der Serpentin Wasser und schwärzt sich oft, vor dem Löthrohr brennt er sich meist weiss und schmilzt schwierig an den schärfsten Kanten; gepulvert ist er in Salzsäure, leichter in Schwefelsäure löslich.

Der Chrysotil genannte faserige Serpentin, welcher gewöhnlich heller gefärbt ist und sich in feine Fasern trennen lässt, wurde lange Zeit dem Asbest oder Amianth zugezählt und mit den faserigen Abänderungen gleichen Namens der Amphibole und Augite verwechselt, von denen er sich jedoch bald durch den Wassergehalt unterscheiden lässt; auch sind viele mit den Namen Bergflachs, Bergfleisch, Bergleder, Bergkork, Bergpapier u. s. w. benannte Vorkommnisse, welche verworren faserige Massen mit mehr oder minder fester oder lockerer Verbindung darstellen, dem Serpentin zugehörig, wenn auch andere Species bei gleicher faseriger Bildung ähnliche Gebilde darstellen können. Andere faserige Serpentine sind fest verwachsen und lassen die Fasern weniger leicht trennen, wie der Pikrolith und die sogenannten verhärteten Asbeste. Die Pseudomorphosen des Serpentins, so die von Snarum in Norwegen und Easton in Pensylvanien wurden auch für Krystalle des Serpentins gehalten, obgleich derselbe sich deutlich krystallisirt noch nicht gefunden hat. Als eine schieferige Varietät des Serpentins wurde neuerdings [1]) durch Stockar-Escher und G. J. Brush der Antigorit nachgewiesen. *K.*

Kenngott's Uebersicht 1844 bis 49, S. 76 bis 82 u. 145; 1850 bis 52, S. 58 bis 60, 62 u. 63; 1853, S. 55 u. 136; 1854, S. 60 bis 62; 1855, S. 42 bis 43; 1856 bis 57, S. 72 u. 73; 1858, S. 57 bis 59 zusammengestellten Resultate zu verweisen. — [1]) Kenngott's Uebers. 1856 — 57, S. 72.

Serpentin, getropfter, syn. **Dermatin**.

Serpentinasbest wird der Chrysotil zum Unterschiede von anderen Asbest genannten Vorkommnissen genannt, welche nicht zum Serpentin gehören. *K.*

Serpentindolomit, Gemenge von Serpentin und Dolomit. Für solche und ähnliche Gemenge des Serpentins mit Kalkspath, Dolomit, Magnesit u. a. schlägt T. S. Hunt[1]) den Namen Ophrolith vor, und unterscheidet den kalkigen, dolomitischen, magnesitischen u. a. Ophrolith von dem Serpentin, dem normalen Ophiolith. *K.*

Serpentinit von Reichenstein in Schlesien, scheint eine weichere etwas specksteinartige Abänderung des Serpentins zu sein[2]). *K.*

Serpentinsinter, syn. **Dermatin**.

Serpentinsteatit s. **Serpentin**.

Serratula tinctoria, Scharte, *Sarrette*, *Saw-wort*. Eine in Deutschland wildwachsende, früher zuweilen wegen ihres gelben Farbstoffs angebaute Pflanze, jetzt selten mehr in Anwendung, da der Farbstoff weniger schön ist als z. B. der des Wau. *Fe.*

Serum des Blutes, Blutwasser (s. 2. Aufl. Bd. II, Abthl. 2, S. 106).

Serum der Milch, Molken. Die beim Gerinnen der Milch durch Einwirkung von Säuren, Lab u. s. w. sich abscheidende opalisirende Flüssigkeit, Milchzucker neben verschiedenen Salzen enthaltend (s. unter Milch, Bd. V, S. 277).

Sesamöl. Samenöl von *Sesamum orientale*, einer ursprünglich in Indien einheimischen Pflanze, die aber in wärmeren Gegenden gedeiht und häufig als Oelpflanze angebaut wird. In Indien sollen drei Varietäten der Pflanze unterschieden werden; *Suffed till* mit weissen Samen, *Kala till* mit zum Theil gefärbten, *Black till* mit braunschwarzen Samenkörnern; letztere sollen hauptsächlich das Oel des Handels liefern; sie sollen 40 bis 50 Proc. Oel enthalten. Der Sesamsamen kommt in grosser Menge aus Indien und aus Afrika nach Europa, nach Frankreich, Deutschland und England, wo man durch Auspressen das Sesamöl gewinnt. Nach Lefort ist die Zusammensetzung des Sesamöls $C_{20}H_{18}O_4$; Brom und Chlor wirken darauf ähnlich ein wie auf andere Oele, es bilden sich, nach seiner Angabe, Substitutionsproducte: $C_{20}H_{17}BrO_4$ und $C_{20}H_{17}ClO_4$.

Dieses Oel gehört zu den nicht trocknenden, es ist gelblich, in reinem Zustande geruchlos und geschmacklos, ganz frisch gepresst, soll es etwas scharf schmecken, dieser Geschmack verliert sich aber bald vollständig; war es einige Zeit der Luft ausgesetzt, so zeigt es oft einen hanfähnlichen Geruch. Das Oel hat ein specif. Gewicht von 0,9230 bei 15° C., beim Erwärmen vermindert sich das Gewicht um 0,00075 für je 1° C., bei — 5° C. erstarrt es und erhält eine Consistenz wie Palmöl; auf 150 bis 200° C. erhitzt, wird es etwas heller.

Das Sesamöl findet eine sehr ausgedehnte Anwendung als Speiseöl, als Brennöl, zur Seifenfabrikation und für viele andere technische

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXIV, S. 150. — [2]) Glocker's Handb. d. Min. S. 2005.

Zwecke; es wird ähnlich wie Olivenöl verwendet und dient auch häufig zur Verfälschung desselben, leider giebt es kein Mittel, beide mit Sicherheit von einander zu unterscheiden [1]); nach Brande und Reich ist das specifische Gewicht des Olivenöls bei 15⁰C. = 0,9135, es soll sich beim Erwärmen etwas weniger stark ausdehnen als Sesamöl; setzt schon bei + 10⁰ C. etwas festes Fett ab und erstarrt bei 2,5⁰ C. Das Sesamöl soll beim Mischen mit etwas concentrirter Schwefelsäure schnell sich rothbraun färben, während das Olivenöl grüngelb oder bräunlich gelb werden soll (Pohl [2]). Welchen Einfluss die Beschaffenheit, das Alter des Samens und die Art des Pressens auf die Eigenschaften des Oels hat, ist noch zu ermitteln. *Fe.*

Sesleria coerulea, Seslerie. Eine zu den Gramineen gehörende Pflanze, enthält nach C. Sprengel in 100 Thln. 55 Wasser, 10,1 durch Wasser ausziehbare Stoffe, 19,0 durch verdünnte Kalilauge lösliche Theile, 0,8 Wachs und Harz, 14,9 Eisen. 100 Thle. der getrockneten Pflanze enthalten nach C. Sprengel [3]) 5,67 Asche, nach Hruschauer [4]) = 4,65; die Asche enthält in 100 Thln. nach Abzug von Kohlensäure:

	Sprengel	Hruschauer
Kali	14,8	9,2
Natron	4,3	8,7
Kalk	22,6	17,2
Magnesia	Spur	6,4
Thonerde	2,5	—
Eisenoxyd	1,2	5,9
Manganoxyd	0,6	—
Schwefelsäure	5,5	5,9
Phosphorsäure	3,7	15,5
Kieselerde	44,8	27,3
Chlornatrium	Spur	3,8

Fe.

Sesquichloride, Sesquioxyde u. s. w., s. unter Chloride u. Oxyde (Sesquioxyde, Bd. V, S. 825).

Sevenbaum s. Sadebaumkraut.

Severgin, syn. Baikalit (s. Diopsid).

Severit von Saint-Sevère in Frankreich, nach Léon Dufour in sandigen Massen über tertiärem Gyps vorkommend, nach Pelletier [5]) 50 Proc. Kieselsäure, 22 Thonerde, 26 Wasser enthaltend, scheint dem Halloysit und Lenzin verwandt zu sein. Ueberhaupt ist die specif. Gültigkeit solcher Vorkommnisse sehr fraglich, wenn auch die Analysen solche als verschieden zusammengesetzt erscheinen lassen, weil man nicht weiss, in wieweit Beimengungen darauf einwirken. So enthielt ein dem Severit ganz ähnliches Mineral von Saint-Sevère nach C. v. Hauer [6]) 44,42 Proc. Kieselsäure, 36,00 Thonerde, 18,4 Wasser, 0,65 Kalk. *K.*

---

[1]) Nach der Mittheilung eines Kaufmanns, der längere Zeit in Mexiko lebte, soll man dort die Gegenwart von Sesamöl in anderen Oelen durch das stärkere Schäumen erkennen, welches sich zeigt, wenn man das Oel in einem dünnen Strahl mehrere (4 bis 5) Fuss hoch herunter fallen lässt. — [2]) Wien. acad. Bericht. Bd. XII, S. 98; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIII, S. 400. — [3]) Journ. f. techn. u. ökonom. Chem. Bd. X, S. 51. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIX, S. 204. — [5]) Beudant traité de min. T. II, p. 36. — [6]) Kenngott's Uebers. 1853, S. 51.

Seybertit, syn. Holmit, Holmsit, Holmesit (vergl. Bd. III, S. 869).

Sheabutter. Ein Pflanzenfett, welches im westlichen Afrika in Gambien wie am Niger, wie es scheint, in grossen Mengen gewonnen wird; dieses Fett ward schon von Mungo Park 1796 erwähnt, die Mutterpflanze soll der amerikanischen Eiche gleichen, mit einer den Oliven ähnlichen Frucht; aus den Kernen derselben wird, nachdem sie an der Sonne getrocknet sind, die Butter durch Auskochen mit Wasser gewonnen. Nach Duncan wird die Sheabutter von einem Baume erhalten, der dem Lorbeerbaum ähnlich ist, die Nüsse dieses Baumes sind hellbraun und von Grösse und Form eines Taubeneies; sie werden geschält und die Kerne, die fast ganz aus Fett bestehen, mit Wasser gekocht und ausgepresst. Eine Probe Sheabutter, welche Thomson und Wood [1]) untersuchten, war grünlich weiss, bei gewöhnlicher Temperatur fest, bei 35° C. wie weiche Butter, und ward bei 43° C. flüssig wie Oel; sie löste sich in Aether und grösstentheils auch in siedendem Alkohol, aus welcher Lösung beim Erhalten sich krystallinische Nadeln abschieden. Das Fett verseift sich leicht mit Kali und es bildet sich dabei neben Oelsäure Margarinsäure ($C_{34}H_{34}O_4$). *Fe.*

Shepardit hat W. Haidinger die kleinen braunen gestreiften Prismen aus dem Meteorsteine von Bishopville in Süd-Carolina genannt, welche Shepard [2]) untersucht und beschrieben hat, und welche nach dessen Untersuchungen wesentlich aus Chrom und Schwefel zu bestehen scheinen, mithin nicht mit dem Schreibersit identisch sind [3]), er hält sie wesentlich für Chromsulfid Cr_2S_3 und das Eisen darin für zufällige Beimengung. Shepard [4]) nannte diese Substanz Schreibersit (s. d. Bd. S. 379), während dieser Name von W. Haidinger dem Phosphor Nickel-Eisen aus den Meteoreisenmassen verschiedener Fundorte gegeben wurde. Die kleinen gestreiften Prismen sind parallel den Prismenflächen spaltbar, haben die Härte = 4,0, unvollkommenen metallischen Glanz und sind undurchsichtig. Vor dem Löthrohre entwickelt sich schweflige Säure ohne Aufbrausen und es bleibt ein schwarzes magnetisches Glas zurück. Mit Borax entsteht eine schöne gelbe Farbe, die beim Erkalten blässer wird und in grüne Farbe übergeht. Bei Zusatz von Zinn entsteht ein von Chrom grün gefärbtes Glas. *K.*

Siberit oder Sibirit s. Turmalin.

Siccativ. Mit diesem Namen bezeichnet man Mischungen, welche dazu dienen, Oelanstriche schnell trocknend zu machen. Nach Chevreul's [5]) Untersuchung trocknet eine mit trocknendem Oel (z. B. Leinöl) angeriebene Farbe, wenn derselben etwas mit Bleiglätte gekochtes Leinöl, sogenannter Leinölfirniss, zugesetzt wird, schneller, als wenn der Farbkörper, z. B. Bleiweiss, nur mit dünnem Leinölfirniss angerieben wird. In der That sind nun auch die Siccative nichts anderes als starke Firnisse. In früherer Zeit pflegten dieselben nur aus Oel, welches mit Silberglätte, Mennige, Umbra und Gyps stark gekocht worden war, zu bestehen. Später wurde es sehr gewöhnlich, das Oel mit viel

---

[1]) Philosoph. Magaz. [3.] Vol. XXXIV, p. 350; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLVII, S. 237. — [2]) Sillim, Am. J. T. I, p. 383. — [3]) Kenngott's Uebers. 1844 — 49, S. 236. — [4]) Ebendas. S. 288. — [5]) Journ. d. pharm. 1851, p. 291; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXIII, S. 55.

Bleiglätte und Zinkvitriol stark zu kochen. Man kann 2 Pfund feingeriebene Glätte auf 10 Pfund Oel nehmen, zuletzt 2 bis 3 Loth Pulver von schwach gebranntem Zinkvitriol zumischen und noch $^1/_4$ Stunde sieden lassen. Häufig erhält man durch dieses Verfahren vortreffliche Siccative, wie es scheint jedoch nicht immer; die Ursache hiervon s. f. S. Neuerlichst ist folgende Vorschrift wieder empfohlen worden [1]). 25 Pfund Leinöl werden erhitzt, dann mit 2 Pfund Bleiweiss und 3 Pfund Glätte, 3 Pfund Bleizucker und 3 Pfund Mennige, welche feingerieben und gemischt worden sind, allmälig versetzt, und damit 8 bis 10 Stunden lang schwach gekocht. Die etwas abgekühlte Masse wird mit 40 Pfund Terpentinöl noch warm gemischt und einige Tage sich selbst überlassen; es scheidet sich unten eine dickere braune Masse ab, die zu dunkelen Farben allein Anwendung finden kann, die darüber stehende klare und flüssigere Schicht ist ein Siccativ für alle Farben. Es enthält zu viel Blei, wenn man gut gerührt und gekocht hat und darf nur in geringer Menge dem Oel zugesetzt werden.

In neuester Zeit werden die Siccative vielfach durch Behandeln des Leinöls mit Manganpräparaten hergestellt, weil man dadurch sehr schnell trocknende Oele erhält, und weil man mit dem Firniss alsdann bei Verwendung zu Anstrichen mit Zinkweiss kein Blei in die Farbe bringt, welches dieselbe gegen die Einwirkung von Schwefelwasserstoff nicht unempfindlich lässt.

Zuerst erhitzt man Leinöl 5 bis 6 Stunden zum Sieden mit erbsengrossen Stückchen von Braunstein, welche man in ein Beutelchen aus Siebtuch von Eisendraht einschloss. Man nimmt 5 bis 10 Proc. Braunstein vom Gewicht des Oels [2]). Man erhielt bisweilen ein ganz zähes, jeder Zeit ein sehr dunkel gefärbtes Siccativ, welches jedoch schnell trocknet und durch Versetzen mit Terpentinöl genügende Flüssigkeit erlangt. Chevreul hat später angegeben, dass ein Erwärmen des Oels mit dem Braunstein bis auf 70° bis 80° C. genüge, um ihm die trocknende Eigenschaft zu ertheilen. Dann haben Barruel und Sean [3]) gezeigt, dass sehr geringe Mengen von borsaurem Manganoxydul (was aber frei von Eisen sein soll) weit leichter denselben Zweck erreichen lassen, indem man auf 1000 Thle. Oel nur $1^1/_2$ Thle. borsaures Manganoxydul zu nehmen und $^1/_4$ Stunde lang zum Sieden zu erhitzen braucht. Das Salz löst sich in dem Oel, welches dadurch kastanienbraun gefärbt wird und dem Lichte ausgesetzt bedeutend ausbleicht. F. Hoffmann [4]) lässt 1 Loth borsaures Manganoxydul mit 2 Maass altem Leinöl abreiben, 2 bis 3 Tage der Wärme des Wasserbades aussetzen, und erhält damit einen grünlichgelben Firniss, der so rasch wie der gekochte trocknet. Heumann [5]) wendet 1 Loth Manganoxydhydrat auf 2 Maass Leinöl an und erhitzt das Gemisch $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde zum Rauchen [6]).

Endlich hat man gleiche Gewichtstheile schwefelsaures und essigsaures Manganoxydul mit eben soviel getrocknetem schwefelsaurem Zinkoxyd und 97 Thln. Zinkweiss gemengt und von dieser Mischung

---

[1]) Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1858, S. 55; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLVII, S. 395. — [2]) Polyt. Centralbl. 1852, S. 588. — [3]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXVIII, S. 374, u. Bd. CXXXII, S. 77. — [4]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLV, S. 450. — [5]) Polyt. Centralbl. 1858, S. 606. — [6]) Vergl. auch Dingler's polyt. Journ. Bd. CXLII, S. 452; Bd. CXLV, S. 450; Polyt. Centralbl. 1854, S. 957; 1856, S. 452; 1857, S. 1514. Wagner's Jahresber. 1855, S. 381; 1856, S. 373; 1857, S. 432.

$^1/_2$ bis 1 Proc. dem zum Anstrich bestimmten Zinkoxyd zugesetzt. Die damit gefertigten Anstriche sollen in 12 Stunden trocknen[1]). Unter dem Namen *Siccativ zumatique de Barruel* wird ein ähnliches Mittel empfohlen, welches nach Bolley's[2]) Untersuchung durch Vermischen von 5 bis 6 Thln. borsaurem Manganoxydul mit 95 Thln. Zinkweiss hergestellt werden kann, und bei Zusatz von $2^1/_2$ Proc. zu Zinkweissfarben ganz zweckmässig befunden wurde.

Nach dem Mitgetheilten wird es leicht begreiflich, weshalb seit lange der rohe Zinkvitriol als Trockenmittel bei der Firnissfabrikation gesucht ist und zwar derjenige einiger Productionsorte. Es enthält nämlich der durch Auslaugen der gerösteten bleihaltigen Erze auf dem Harz gewonnene Zinkvitriol eine sehr grosse Menge von Manganvitriol, bis zu $^1/_8$ seines Gewichtes. Derselbe ist stets hoch verwerthet und es sind von den grossen Firnissfakriken Englands seit langer Zeit jährlich Tausende von Centnern zu diesem Behufe bezogen worden. Seit bekannt geworden, dass die trocknende Eigenschaft durch Mangansalze ertheilt werden kann, nimmt der Verbrauch rasch ab. *V.*

Sicherheitsdinte. Die Vorschläge von besonderen Dinten, um werthvolle Schriftstücke vor böswilliger Veränderung sicher zu stellen, sind zahllos. Man kann jedoch nicht behaupten, dass irgend eine den Anforderungen in jeder Hinsicht entspreche, denn es handelt sich keineswegs darum, nur eine Dinte zu fertigen, die von chemischen Agentien nicht gebleicht werde, sondern sie muss auch so gut wie gewöhnliche Dinte aus der Feder fliessen, weder diese noch das Papier angreifen, nicht bloss oberflächlich auf dem Papier haften, sondern in dasselbe eindringen, weil sie sonst allzuleicht mechanisch entfernt werden kann, sei es durch Abwaschen oder durch Radiren. Sie muss nicht nur bei längerer Aufbewahrung des Geschriebenen sich unverändert erhalten, sondern auch im flüssigen Zustand darf sie keine ihre Brauchbarkeit beeinträchtigende Veränderung erleiden, nicht dick werden, sich nicht absetzen u. s. w. Endlich muss sie so schnell wie gewöhnliche Dinte trocknen. Die Schwierigkeiten sind noch vermehrt durch die Anwendung des mit Harzleim geleimten Papiers, welches dem Eindringen der Dinte weit mehr widersteht, als mit thierischem Leim behandeltes.

Das Einfachste ist, gewöhnliche dünnflüssige Dinte mit in ganz schwacher Salzsäure angeriebener Tusche zu versetzen. Da dann ein Theil dieser Dinte aus sehr fein zertheilter Kohle besteht, so kann dieselbe nicht durch Chlor gebleicht werden. Aber Wasser entfernt zuletzt die Kohle, selbst wenn sie so fein wie im Tusch ist und daher mit der Dinte bis zu einem gewissen Punkte in das Papier eindringt. Bei Anwendung von gewöhnlichem Russ hat das Abwaschen desselben wenig Schwierigkeit.

Man hat auch empfohlen, Tusche nur mit schwacher Aetznatronlauge anzureiben und damit zu schreiben. Es ist dies keine eigentliche Dinte mehr, da sie sich beim Aufbewahren absetzt, nicht schwarz genug zum Schreiben ist und schlecht aus der Feder fliesst, endlich da der Farbstoff, obwohl die alkalische Flüssigkeit auch in mit Harz geleimtes Papier besser als Säure eindringt, doch nur pulverförmig daraufliegt, abgewaschen werden kann.

---

[1]) Polyt. Centralbl. 1859, S. 224.

[2]) Schweiz. polyt. Zeitsch. 1856; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLI, S. 398.

Zusatz von Chlormangan zu Dinte nützt nichts. Denn obwohl dasselbe durch Chlor in Mangansuperoxyd verwandelt wird, so wird es doch durch Salzsäure wieder in lösliches Mangansalz verwandelt und kann ausgewaschen werden.

Braconnot giebt an, man solle 4 Thle. Potasche in Wasser lösen, 2 Thle. Lederabfälle, 1 Thl. Schwefelblumen zusetzen, in einem eisernen Gefässe bis zur Trockne verdampfen, bis zum Weichwerden der Masse stärker erhitzen und den Rückstand mit Wasser behandeln. Die Lösung wird rasch filtrirt, und in verschlossenen Gefässen vor Luftzutritt geschützt aufbewahrt. Die Farbe derselben ist braun, nicht schwarz, und wenn sie auch der Einwirkung von Kalilauge, Schwefel- Salz- und Salpetersäure, auch von Chlorkalk widersteht, so lässt sie sich doch durch abwechselnde Behandlung mit Chlor und Kalilauge entfernen und nur bei Luftabschluss aufbewahren. Andere empfehlen, Kleber, aus Weizenmehl bereitet, 24 bis 36 Stunden in Wasser zu legen und denselben mit Hülfe von Wärme in concentrirtem Essig von 1,033 specif. Gewicht oder Holzessigsäure zu lösen, dann mit Tusche oder Lampenruss abzureiben (Traill). 10 Thle. Schellack, 10 Thle. Potasche, 10 Thle. Borax, in 100 Thln. Wasser gelöst, mit Tusche angerieben, werden ebenfalls als unauslöschliche Dinte gepriesen, ohne jeden Anspruch auf genügende Sicherheit. Baudrimont wendet Wasserglaslösung mit Lampenruss versetzt an, will aber dass man das Papier nach dem Eintrocknen der Schrift, mit Wasser wasche, damit die zerstörende Einwirkung des überschüssigen Kali auf die Papierfaser aufgehoben werde.

Kind lässt 1 Thl. Honig in 14 Thln. Wasser lösen, setzt 2 Thle. concentrirter Schwefelsäure hinzu und zuletzt so viel Indigsolution als nöthig, um während des Schreibens die Schrift sichtbar zu machen. Durch Ueberfahren der Schriftzüge mit einem heissen Bügeleisen bedingt man alsdann die Verkohlung nicht allein des Honigs, sondern auch eines Theiles der Papierfaser durch die freie Schwefelsäure. Die Entfernung der Schrift durch chemische Agentien ist unmöglich da Kohle ausgeschieden ist, durch mechanische Mittel sehr schwierig da die Dinte, tief in das Papier eindringend, die Ausscheidung der Kohle im Inneren beim Erhitzen bewirkt hat, aber freilich auch das Papier sehr angegriffen ist.

Berzelius hat den Zusatz einer kleinen Menge von vanadinsaurem Ammoniak zu Galläpfelabkochung als die beste Schreibdinte empfohlen; man bedarf nur ausserordentlich wenig des Salzes, etwa so wie bei Runge's Dinte aus Campecheholz nur sehr wenig chromraures Kali zur Bildung der schwarzen Lösung erforderlich ist. Säuren verändern die Vanadindinte nur in blau, Chlor zerstört zwar die schwarze Farbe, vertilgt aber die Schrift nicht, selbst wenn man lange mit Wasser wäscht.

Die stark mit freier Säure versetzte, jetzt sehr allgemein in Anwendung gekommene sogenannte Alizarindinte, auf stark mit Ultramarin versetztem Papier angewandt, zerstört den Farbstoff in dem Papier unter den Schriftzügen. Es möchte sehr schwer sein, dieselben zu entfernen und den blossgelegten Stellen des Papiers wieder die Farbe des unbeschriebenen zu geben. Aber es ist allerdings leicht, dem ganzen Papier seine Farbe zu nehmen und somit auch die durch die Dinte entfärbten Stellen nicht mehr augenfällig erscheinen zu lassen.

Kindt [1]) hat in neuester Zeit angegeben, dass durch Behandeln der Nüsse von *Anacardium orientale* mit Alkohol und Aether eine schwarze Lösung erhalten werde, die zum Zeichnen der Wäsche angewandt, schwarze Schriftzüge giebt, die weder durch Chlor noch durch Salzsäure entfernt werden können; zum Schreiben auf Papier möchte sich die Flüssigkeit weniger eignen, so wenig wie Lösungen von salpetersaurem Silber. *V.*

Sicherheitslampen. Die vielen Unglücksfälle, welche in Kohlenbergwerken durch die Explosion von Gemengen des Grubengases mit atmosphärischer Luft, wenn dasselbe mit einem offenbrennenden Lichte in Berührung kommt, zu entstehen pflegten, veranlassten H. Davy zur näheren Untersuchung der Umstände dieser Erscheinungen und danach zur Construction der nach ihm benannten Davy'schen Sicherheitslampen, welche, wenigstens dem Principe nach noch heute so gefertigt, und an allen Orten gebraucht werden, wo man vor schlagenden Wettern sich zu hüten hat. Er hat durch diese Entdeckung Tausende von Menschen vor einem furchtbaren Ende behütet, grosse Summen Geldes erspart, die sonst zur Wiederaufnahme von Gruben, welche durch Explosionen zerstört wurden, verwendet werden mussten, und den Bau mancher Steinkohlenflötze ermöglicht, die man wegen ihres starken Gehaltes an Grubengas unbenutzt hätte liegen lassen müssen.

Davy kam nicht zufällig auf die Construction seiner Lampe, sondern löste die gestellte Aufgabe in Folge einer Reihe rationeller Versuche.

Es giebt mancherlei Körper, welche, wenn sie vorher dem Sonnenlicht ausgesetzt waren, nachher im Dunkeln ohne merkliche Wärmeentwickelung leuchten (s. Art. Phosphorescenz Bd. VI, S. 282) aber das Licht, welches sie verbreiten, hält nicht lange genug an, und ist selbst für die bergmännischen Arbeiten ungenügend.

Davy erforschte daher zuerst den Grad der Brennbarkeit von Gemengen von Grubengas und Luft. Er bereitete sich Mischungen aus Steinkohlengas, und fand, dass ein Gemenge aus Steinkohlengas und Luft, mit einer Flamme in Berührung gebracht, folgende Verhalten bei der Verbrennung zeigte:

Steinkohlengas			Luft		das Gemenge verbrennt
bei 1	Vol.	mit	2	Vol.	ohne Detonation
„ 1	„	„	3	„	„ „
„ 1	„	„	4	„	„ „
„ 1	„	„	6	„	mit schwacher Detonation
„ 1	„	„	7	„	„ stärkerer „
„ 1	„	„	8	„	„ der stärksten Detonation
„ 1	„	„	9 bis 10	„	„ etwas schwächerer Detonation
„ 1	„	„	15	„	verlängert sich die Flamme ohne das Gasgemisch zu entzünden
„ 1	„	„	16 bis 30	„	nimmt die Verlängerung der Flamme allmälig ab.

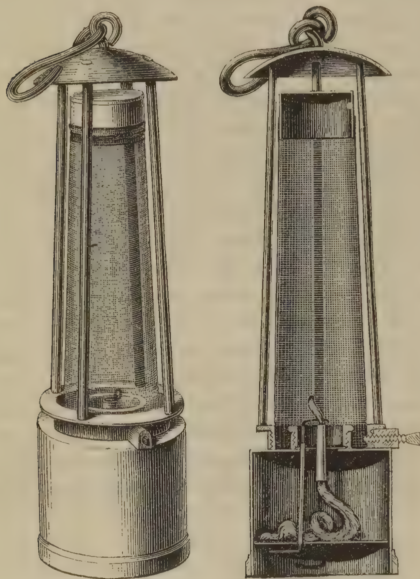
1 Vol. reines Grubengas (C_2H_2) würde 10 Vol. Luft erfordern, damit aller Wasserstoff in Wasser, aller Kohlenstoff in Kohlensäure bei der Explosion verwandelt werden könnte.

---

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CLIII, S. 393.

Davy zeigte ferner, dass das explodirende Gemenge des Grubengases mit Luft weit weniger leicht entzündbar ist, als Gemische mit Kohlenoxydgas, Schwefelwasserstoff und namentlich Wasserstoffgas, so dass es nur durch weissglühende Kohle oder Eisen, nicht aber, wie diese, durch rothglühende Körper entzündet wird. Hierdurch sah er sich veranlasst zu versuchen, ob man nicht durch Abkühlung der Flamme die Fortpflanzung der Entzündung auf das Gasgemisch verhindern könne. Da er fand, dass selbst Wasserstoffknallgas sich nicht durch sehr enge Metallröhren hindurch entzündete, so wandte er sehr fein durchlochtes Blech an oder hinreichend feines Drahtgewebe, was denselben Dienst leistet, und umhüllte mit einem Cylinder davon die Flamme. Wenn man eine Lampe, in der Weise, wie Fig. 68 zeigt, nach dem Davy'schen Principe hergerichtet, in ein explodirendes Gasgemenge taucht, so entsteht zwar innerhalb des Drahtgewebes eine Explosion, wodurch die Flamme des Dochtes erlischt, aber die Explosion pflanzt sich nicht auf die Masse des das Drahtnetz aussen umgebenden Gasgemisches fort, wenn die Maschen des Gewebes hinreichend klein sind, wenigstens 100 auf den Quadrat-Centimeter betragen.

Fig. 68.

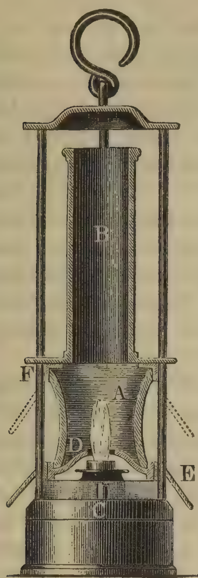


Die Davy'sche Lampe besteht aus einem Oelbehälter mit eingeschraubtem Dochtträger. Drei oder vier steife Drähte tragen das kleine Dach, welches gegen eintropfendes Wasser schützt, und an dem der zum Tragen der Lampe bestimmte Haken befestigt ist. Auf dem Oelbehälter ist das oben doppelte cylinderförmige Drahtnetz mittelst einer dichten Fassung aufgeschraubt. Man hat daran Schlüsseleinrichtungen, so dass nur die dazu Befugten das Drahtgitter entfernen können. Um den Docht zu putzen, ohne das Drahtgewebe zu entfernen, dient ein Z förmig gebogener Eisendraht, der dicht in einem das Oelgefäss durchsetzenden Röhrchen geht. Das untere umgebogene Ende des Drahtes dient als Griff, das obere bildet den den Docht störenden Haken. Das Oel kann durch eine, bis an den Boden des Oelbehälters reichende Röhre nachgegossen werden, so dass hierdurch nie Luft eindringen kann.

Ganz frei von allen Vorwürfen ist diese Vorrichtung nicht. Das Drahtgewebe hindert sehr die Wirkung des Lichtes, besonders da es sich leicht mit Russ und Schmutz von aussen vollsetzt. Bei starkem Luftzuge ist es dennoch vorgekommen, dass die Entzündung sich durch die Maschen des 780 bis 800 Oeffnungen pro Quadratzoll zeigenden Gewebes fortpflanzte, besonders wenn dieses mit Kohlenstaub bedeckt war, der durch das heisse Metall sich zuerst bis zum Glühen erhitzt hatte.

Man hat viele Abänderungen der Construction vorgeschlagen[1]), von denen jedoch keine die schon früher von Eloin[2]) construirte und vielfach in Bergwerken eingeführte zu übertreffen scheint. Fig. 69 zeigt diese Lampe. Auf dem Oelbehälter sitzt nur ein niedriger Ring von Drahtgewebe, dessen Oeffnungen zahlreich genug sein müssen, um genügend Luft zur Speisung der Flamme zulassen zu können. Ein flacher Docht lässt sich durch ein einfaches Getriebe höher und niedriger stellen. Ein flachgewölbtes geschlitztes Blech *D* zwingt, ähnlich wie bei der Benkler'schen Lampe, die Luft ganz dicht am Dochte aufzusteigen. *A* ist ein durch seine Fassung mit dem Drahtnetzring luftdicht verbundener, sehr starker Glascylinder, der auch bei *F* in eine dichte Fassung eingekittet ist, auf der dann der Schornstein *B* von Schwarzblech sitzt, dessen obere Oeffnung mit doppeltem Drahtgewebe verschlossen ist. *E* ist ein konischer, blanker Blechschirm, der in dieser Stellung das Licht seitlich nach oben wirft, in die bei *F* angedeutete Stellung gebracht, dasselbe aber nach unten reflectirt. Die Zerbrechlichkeit des Glases ist durch seine Stärke und feste Fassung bedeutend vermindert, und selbst ein Sprung würde unschädlich bleiben, da der Cylinder durch die Fassungen zusammengehalten wird.

Fig. 69.



Geht man mit den Sicherheitslampen in den Gruben mit einiger Aufmerksamkeit vorwärts, so kann man an der Verlängerung der Flamme, an dem Trüberwerden derselben recht wohl die Zunahme von Kohlenwasserstoff in der Luft bemerken. Steigt die Menge desselben auf etwa 8 Proc., so verbrennt das Gasgemisch in der Lampe mit schwacher bläulicher Flamme, ohne dass deshalb die Flamme einer Sicherheitslampe nach alter Construction erlischt. Beträgt die Menge des Grubengases $^1/_5$ des Gasgemisches, so verlischt die Oelflamme. Bei den verbesserten Eloin'schen und Museler'schen Lampen geschieht dies schon bei viel geringerem Gehalt der Luft an Grubengas, und es besteht darin insofern ein Vortheil, als die Arbeiter dadurch gehindert werden, an einer Stelle, wo stark mit diesem Gase geschwängerte Luft vorhanden ist, fortzuarbeiten.

Davy hatte die Flamme seiner Lampe mit einer Spirale von dünnem Platindraht umgeben. Wenn die schlagenden Wetter die Lampenflamme durch Explosion innerhalb des Drahtnetzes zum Erlöschen brachte, so glühte der erhitzte Draht in dem explodirenden Gasgemenge fort, und gab wenn auch nur ein schwaches Licht, welches dem Arbeiter behülflich sein konnte, von dem Orte, wo der Unfall ihm begegnet war, sich leichter zu entfernen. Es hat sich diese Einrichtung in der Praxis nicht bewährt, sie beweist aber, dass man das Drahtnetz aus Eisen oder Messingdraht, nicht aus Platindraht, anfertigen muss. *V.*

---

[1]) Ross u. Henderson, Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXIV, S. 408. — Simons, Bd. CXXVIII, S. 35. — Blackwell, über verschied. Formen u. deren Werth, Bd. CXXIX, S. 343. — Purdon Bd. CXXXVIII, S. 26. — Dubrulle, Bd. CXXXIX, S. 108.

[2]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXVI, S. 267.

Sicherheitspapier. Um die Entfernung von Schriftzügen auf Papier, ohne dass bleibende Veränderungen darauf hinweisen, zu verhindern, hat man dem Papier verschiedene Körper einverleibt. Die Zerstörung der mit gewöhnlicher Dinte gezeichneten Schrift wird in der Regel durch Säuren und Chlor versucht. Man hat deshalb entweder das Papier mit durch Chlor leicht zerstörbaren Pflanzenfarben schwach gefärbt, oder man hat die Papiermasse mit solchen Stoffen versetzt, welche zwar ungefärbt sind, bei der Einwirkung von Säuren und Chlor aber eine intensive Färbung annehmen, oder man hat die Stellen, welche beschrieben werden sollen vorher mit leichtzerstörbaren Farben in feinen Mustern bedruckt.

Alle diese Versuche haben gegen geschickte Fälschungen nur ungenügende Sicherheit geboten, indem mit feinen Pinseln eben nur die Schrift selbst mit Salz- oder Oxalsäure überfahren, die überschüssige Flüssigkeit mit Löschpapier aufgesogen, dann mit destillirtem Wasser gewaschen wird, wodurch das Eisen entfernt werden kann.

Nach dem Trocknen bringt man in gleicher Weise unterchlorigsaure Natronlösung auf die zurückbleibenden Spuren der Schriftzüge und diese zerstört die organischen Bestandtheile der Dinte, selbst etwa vorhandenen Indig. Das Auswaschen des Eisens pflegt häufig unvollständig vorgenommen zu werden, und man bringt daher oft die Fälschung noch zum Sichtbarwerden, wenn man die verdächtigen Stellen des Papiers mit einer verdünnten Blutlaugenlösung tränkt und dieselbe eintrocknet. Aber man muss vorsichtig in dem Urtheil sein, weil Papier, mit einem Ueberschuss von Alaun bei der Leimung versetzt, dieselbe Veränderung des Blutlaugensalzes zu veranlassen pflegt; auch da von Eisentheilen ganz freies Papier nicht gewöhnlich ist, so ist man Täuschung ausgesetzt.

Man hat Papierzeug mit dem Niederschlage versetzt, der durch Blutlaugensalz in Manganoxydulsalz erzeugt wird; das daraus geformte Papier wird durch Salzsäure blau, indem Berlinerblau entsteht, durch unterchlorigsaures Natron braun, durch Bildung von Mangansuperoxyd; aber beide Färbungen verschwinden, wenn man sofort nach ihrer Bildung die Stellen mit Ammoniak behandelt.

Andere empfehlen Campecheholzabkochung mit Blutlaugensalz gemengt der Papiermasse zuzusetzen. Diese Färbung pflegt sich am Lichte so sehr zu verändern, dass die Ungleichheit der Färbung aller Papiere dieser Art leicht zu ungerechtfertigten Zweifeln führt, und absichtliche Beschädigungen leichter verdeckbar macht.

Ultramarin ist ein tauglicher Zusatz zu Papier, welches keine Einwirkung von Säure ertragen soll ohne seine Farbe zu verlieren, da dieselbe sich nicht wieder herstellen lässt und ein Uebermalen mit blauer Farbe leicht erkannt wird.

Das Bedrucken der zu beschreibenden Stellen mit Oelfarben bietet fast gar keine Sicherheit. Wenn die Oelfarbe nur etwas alt geworden, so hindert das eingetrocknete Oel so sehr die Einwirkung chemischer Agentien, dass die Schreibdinte längst durch dieselben zerstört ist, ehe die Oelfarbe im mindesten angegriffen wird. Anders freilich würde es sich verhalten, wenn man den Farbstoff statt mit Oelfirniss mit Glycerin zur Druckerfarbe, nach de la Rue's Vorschlag, angerieben hätte. Solche aufgedruckte Muster lassen sich jedoch auch wieder aus der

Hand nachzeichnen. Nach Hofmann [1]) bietet das sogenannte vegetabilische Pergament wegen der ungleichen Structur der inneren und der äusseren Schichte einige Sicherheit gegen Ausradiren von Schriftzügen (vergl. auch d. Art. Sicherheitsdinte). *V.*

Sicherheitsröhren. Wenn man bei Gasentwickelungs- oder Destillationsapparaten die Entbindungsröhre in eine Flüssigkeit tauchen lässt, so läuft man Gefahr, dass bei dem Nachlassen oder Aufhören der Gas- oder Dampfentwickelung, sei es durch fortdauernde Absorption des Gases von der Flüssigkeit oder durch Condensation der Dämpfe, die Spannung im Inneren des Apparates abnimmt und der Druck der Atmosphäre die Flüssigkeit durch die Entbindungsröhre in den Entwickelungsapparat zurückdrückt. Die Sicherheitsröhren dienen dazu, bevor dies geschehen kann, der Luft auf einem andern Wege Zutritt zum Inneren des Apparates zu gestatten, so dass die Spannung der Gase daselbst der der Luft fast gleich werde und ein Zurücksaugen unmöglich wird.

Manche Formen von Sicherheitsröhren sollen gleichzeitig verhindern, dass der Druck im Inneren des Apparates über eine gewisse Grenze hinaus, etwa bei zufälliger Verstopfung des Entbindungsrohres, zunehmen und dadurch eine Beschädigung des Apparates stattfinden könne.

Fig. 70 ist die einfachste Form des Sicherheitsrohres, eine an beiden Enden offene Glasröhre, welche mit dem unteren Ende ein wenig in die Flüssigkeit taucht. Um durch dasselbe Rohr Flüssigkeit in die Flasche giessen zu können pflegt man es oben mit einer Art Trichter zu versehen. Nimmt die Spannung innerhalb der Flasche ab, so tritt leicht Luft ein. Entwickelte sich soviel Gas, dass es durch das Entbindungsrohr keinen genügenden Ausweg fände, oder verstopfte sich jenes so würde bei zunehmender Spannung die Flüssigkeit in der Röhre hinaufgetrieben werden und zuletzt aus dem oberen Ende der Röhre heraussprudeln. Hat man dies zu befürchten, so wendet man die Fig. 71 gezeichnete Form der Sicherheitsröhre an, giebt jedoch nur so viel Flüssigkeit hinein, dass die Kugel sich nur zur Hälfte damit füllt, wenn alle Flüssigkeit von der atmosphärischen Luft in dieselbe gedrängt wird. Es steigt dann Luft durch die in der Kugel enthaltene Flüssigkeit, ohne dieselbe in die obere Röhre zu drängen, und gelangt so in

Fig. 70.

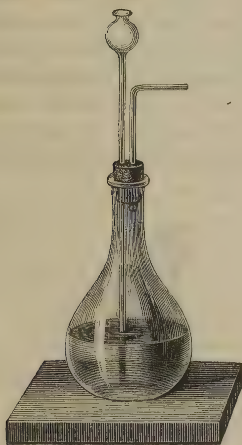
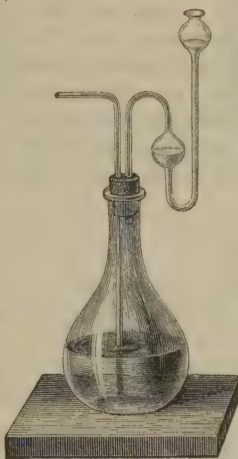


Fig. 71.



[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXII, S. 251.

das Innere des Apparates. Der gerade obere Theil der Röhre muss so weit und lang gemacht werden, dass sie von dem spitzen Ende des Trichters an bis zur unteren Biegung mindestens alle Flüssigkeit aufnehmen kann, welche in der halben Kugel Platz findet. Da bei dieser Vorrichtung leicht noch viel Flüssigkeit aus dem Trichter verspritzt, wenn sich das Gas rasch einen Ausweg durch die Trichterröhre verschafft, so setzt man wohl noch eine zweite Kugel in dem Röhrenende unter dem Trichter auf. Wenn man wünscht, dass zwar in dem Apparat eine starke Verdünnung nicht entstehen, dass aber der Druck sich beträchtlich steigern könne, so wendet man Quecksilber als Absperrungsflüssigkeit in diesen Röhren an; da aber das Quecksilber ein so hohes specifisches Gewicht hat, muss man der Sicherheitsröhre in sofern eine andere Form geben, als man die unter der Kugel befindliche U-förmige Biegung so kurz als möglich macht. Betrüge ihre Höhe nur einen Zoll, so könnte in der Entbindungsröhre des Apparates Wasser schon 14 Zoll aufgesogen werden, ehe Luft durch die Sicherheitsröhre einzutreten vermögte. Man giebt daher am besten die beistehende Form, (Fig. 72), wenn man dieselbe ganz aus Glas haben will, oder man verschliesst eine kurze weite Röhre, wie Fig. 73 auf beiden Seiten mit Körken, von denen der nach unten gerichtete eine lange dünne, der nach oben gerichtete eine kurze Röhre trägt, womit die Sicherheitsröhre auf dem Entwickelungsapparat befestigt wird. Ueberzieht man die Körke mit Siegellack, ehe man sie in die Röhre einsetzt, so werden dieselben auch nicht leicht angegriffen, und solche Röhren sind sowohl

Fig. 72.

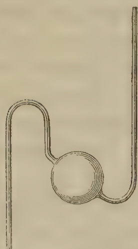


Fig. 73.



Fig. 74.

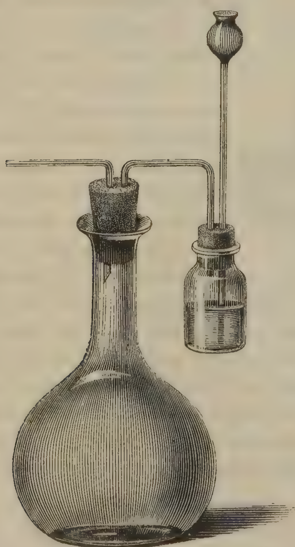
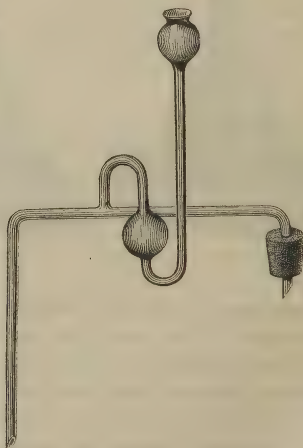


Fig. 75.



wegen ihrer Billigkeit als wegen ihrer weit geringeren Zerbrechlichkeit als die Kugelröhren empfehlenswerth. Auch die Fig. 74 dargestellte Form, wo ein Glas mit weiter Oeffnung die Kugel ersetzt, findet Anwendung.

Um für Anbringung der Sicherheitsröhre keiner besonderen Oeffnung am Entwicklungsapparate zu bedürfen, löthet man sie bisweilen an die Entwickelungsröhre selbst an wie Fig. 75 zeigt. Diese sogenannten Welter'schen Sicherheitsröhren sind aber schwer anzufertigen und sehr zerbrechlich.

Sehr zweckmässig endlich ist in vielen Fällen die Fig. 76 und Fig. 77 dargestellte Einrichtung, wo die Sicherheitsröhre zugleich ge-

Fig. 76.

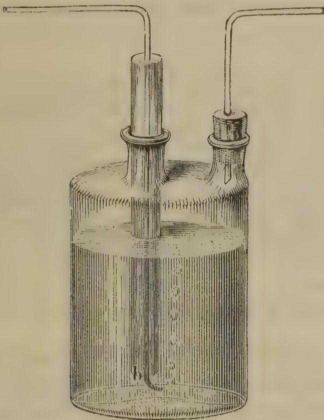
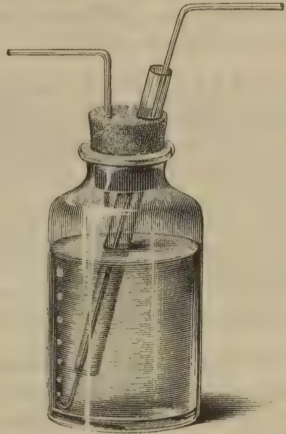


Fig. 77.



stattet, die Apparate sehr leicht zusammenzustellen und auseinander zu nehmen. Die Entwickelungsröhre ist entweder unten etwas umgebogen, wie Fig. 76 darstellt, oder man setzt die weite als Sicherheitsröhre dienende Glasröhre schief in den Kork ein (Fig. 77). *V.*

Sickerloth, Sicherloth, leicht schmelzbares Loth aus 63 Zinn und 37 Blei bestehend (s. 2. Aufl. Bd. II, Abth. 2, S. 97).

Sida carpinifolia. Die Blumen und Blätter dieser Pflanzen werden in Brasilien statt der Malve als Heilmittel gebraucht.

Siderit ist sowohl der Eisenspath, als auch der sogenannte Sapphirquarz, sowie der Lazulith genannt worden; faseriger Siderit dagegen der Krokydolith, dessen faserige Krystalloïde im Sapphirquarz von Golling in Salzburg eingewachsen sind. *K.*

Siderobol, ein dem Bolus nahe verwandtes Mineral, welches Breithaupt wegen des höheren specif. Gewichtes = 3,24 vom Bolus trennte und das vielleicht das höhere Gewicht einer grösseren Menge Eisens verdankt, worauf auch der Name hinweist. *K.*

Siderochalcit, syn. Strahlerz.

Siderodot ist von Breithaupt ein kalkhaltiger Eisenspath

von Radstadt in Salzburg genannt worden, dessen specifisches Gewicht = 3,41 ist [1]. *K.*

Sideroferrit nannte Bahr [2]) ein gediegenes Eisen, welches in einem versteinerten Baume auf einer Flossinsel im Ralanger See in Smaland gefunden wurde. Der Baum war in Sumpferz umgewandelt und das Eisen bildete kleine Körner, die nach Bahr's Ansicht durch Reduction eines Eisensalzes sich gebildet haben. Das Eisen ist porös, hat das specif. Gewicht = 6,248 bis 6,497, gehämmert = 6,626. *K.*

Siderographit nannte Torrey ein mit ziemlicher Menge Kohlenstoff verbundenes Eisen aus Nordamerika [3]). *K.*

Siderokonit ist ein beigemengter, durch Eisenoxydhydrat gelb oder braun gefärbter Kalkspath genannt, der sich beim Erhitzen vor dem Löthrohr röthet. *K.*

Sideromelan hat Sartorius v. Waltershausen [4]) ein in den Palagonittuffen Islands vorkommendes Mineral genannt, welches in Farbe, Glanz und Bruch dem Obsidian gleicht, etwas weicher ist und das specif. Gewicht = 2,531 hat. Seine Analyse führt zu der Formel: $RO . SiO_3 + R_2 O_3 . SiO_3$, der des Isopyr, wobei RO Kalk, Magnesia, Natron und Kali, $R_2 O_3$ Thonerde und Eisenoxyd ausdrückt und der Unterschied vom Isopyr besonders in dem Gehalte an Magnesia, Kali und Natron besteht. *K.*

Sideropharmakochalcit, syn. Strahlerz.

Sideroplesit nannte A. Breithaupt [5]) ein Mineral vom Schaller Erbstollen zu Pöhl im sächsischen Voigtlande, welches am besten als eisenreiche Varietät des Mesitin betrachtet werden kann. Nach Fritzsche's Analyse ist die Formel im Mittel $2 (FeO . CO_2) + MgO . CO_2$. Breithaupt gab für das Spaltungsrhomboëder den Endkantenwinkel = 107° 6′ an; das specifische Gewicht wurde = 3,616 gefunden und es wurden auch dazu Vorkommnisse von der Grube Halber Mond zu Böhmsdorf bei Schleiz (mit dem specifischen Gewichte = 3,622 bis 3,640) und von Traversella in Piemont (mit dem Gewichte = 3,623) gerechnet, so wie wegen des specifischen Gewichtes Breithaupt zum Sideroplesit den grössten Theil des Siderits zu rechnen geneigt ist, der im Freiberger Revier vorkommt und dessen Winkel nicht messbar waren. *K.*

Sideroschisolith, ein dem Cronstedtit verwandtes Mineral von Conghonas do Campo in Brasilien, welches hexagonal krystallisirend, unvollkommen ausgebildete hexagonale Pyramiden mit einseitig ausgebildeter Basisfläche oder dreiseitige Pyramiden mit denselben einerseits stark ausgebildeten Flächen zu halbkugeligen Gruppen vereint darstellt und vollkommen parallel den Basisflächen spaltbar ist. Die Farbe ist sammtschwarz, das Pulver dunkel lauchgrün, die Spaltungsflächen sind stark glänzend; undurchsichtig; Härte = 2,5; specif.

---

[1]) v. Leonh., Jahrb. 1847, S. 218. — [2]) Journ. f. prakt. Chemie, Bd. LIV, S. 194. — [3]) Glocker's Grundriss d. Min., S. 342. — [4]) Dessen vulkan. Gesteine Islands u. s. w., S. 202. Kenngott's Uebers. 1854, S. 55. — [5]) Berg- und hüttenmännische Zeitung. Bd. XVII, S. 54.

Gewicht = 3,0. Schon an der Lichtflamme eisenschwarz und magnetisch werdend, ist der Sideroschisolith vor dem Löthrohre sehr leicht zur eisenschwarzen magnetischen Kugel schmelzbar. In Salzsäure ist er löslich, gallertartige Kieselsäure abscheidend. Wernekink[1]) fand darin 16,3 Kieselsäure, 4,1 Thonerde, 75,5 Eisenoxydoxydul und 7,3 Wasser. *K.*

Siderosilicit nannte Sartorius v. Waltershausen[2]) ein Mineral, welches mit dem Trinacrit gemengt eine braune Masse im Tuff von Tonnara am Capo Passaro an der Südspitze Siciliens bildet und als Substanz für sich nicht isolirt vorkommt, sondern nur gemengt, und durch Berechnung des Gemenges herausgefunden wurde. Nach dieser Berechnung enthält der Siderosilicit 34,04 Kieselsäure, 7,48 Thonerde, 48,54 Eisenoxyd, 10,13 Wasser. *K.*

Siderotantal s. Tantalit.

Siderotypie nannte J. Herschel[3]) ein Verfahren, mittelst citronsaurem Eisenoxyd-Ammoniak Lichtbilder hervorzubringen; er tränkt das Papier mit einer Lösung dieses Salzes, setzt es dann der Einwirkung des Lichtes in der *Camera obscura* aus; die Zeichnung ist jetzt kaum sichtbar, wird das Papier aber nun mit neutraler Gold- oder besser Silberlösung behandelt, so soll die Zeichnung sehr scharf und in allen Einzelheiten sichtbar werden. Das Licht scheint hier zuerst Eisenoxydulsalz zu bilden, welches aus Gold- oder Silberlösung diese Metalle reducirt, und dadurch die Zeichnung sichtbar macht. *Fe.*

Siderum, Wassereisen, *Hydrosiderum*. Meyer und Stettin (1780) und Bergmann (1781) hielten das beim Auflösen von kaltbrüchigem Eisen zurückbleibende zu einem Metallkorn schmelzbare Pulver für ein eigenthümliches Metall, das Meyer *Hydrosiderum*, Bergmann *Siderum* nannte. Meyer, Klaproth und Scheele zeigten aber bald, dass das vermeintliche Metall aus Phosphor und Eisen bestehe. *Fe.*

Sieb, das bekannte Instrument, mittelst dessen man Körper von ungleicher Grösse von einander trennt, besteht aus einem unten und oben offenen Cylinder oder Reif von Holz, über dessen eine Seite durch Ueberschieben eines etwas weiteren Reifs ein Stück Gewebe oder Geflecht von Seide, Rosshaar, Draht oder Bast gespannt ist, mit Maschen, die eine verschiedene Weite haben, je nachdem man eine Sonderung feinerer oder gröberer Theile beabsichtigt. Man unterscheidet Pulver- und Species-Siebe, und bezeichnet die Feinheit derselben durch Nummern. Die Sonderung der zu trennenden Theile geschieht durch Schütteln des Siebes mit den Händen oder mit Hülfe einer mechanischen Vorrichtung. Die durchfallenden Theile werden in einer sogenannten Trommel aufgenommen, d. h. in einem mit Lederboden versehenen Holzreif, in welchen man durch gelinden Druck das Sieb einklemmt. Bei werthvollen Gegenständen, oder solchen, deren Staub einen nachtheiligen Einfluss auf den Arbeiter haben würde, bedeckt man auch das Sieb mit einer ähnlichen Trommel. Man hat auch mitunter Siebe

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. I, S. 393. — [2]) Dessen vulkan. Gesteine Islands u. s. w., S. 234. Kenngott's Uebers. 1854, 55. — [3]) Philosoph. Magaz. Vol. XXI, p. 225.

von Blech mit aufgebogenem Rande, deren Boden mit mehr oder minder feinen Löchern durchbohrt ist (Durchschläge, Perforate).

Zu stark wirkenden oder riechenden Substanzen, z. B. Canthariden oder Asa foetida, hält man in Apotheken besondere Siebe, ebenso zu Salzen und ungefärbten Körpern, wie Weinstein, arabisches Gummi u. s. w. Die Reinigung der Siebe geschieht am besten mittelst einer runden Haarbürste, auf der ein als Handhabe dienender langer Stiel sitzt. *Wp.*

Sieberit syn. Siberit.

Sieden, Siedepunkt. — Wenn eine Flüssigkeit bis zu der Temperatur erhitzt ist, bei welcher die Spannkraft ihres Dampfes dem auf ihr lastenden Druck das Gleichgewicht hält, so bewirkt jede jetzt noch weiter zugeführte Wärmemenge nicht mehr weitere Steigerung der Temperatur, sondern sie wird ganz zur Dampfbildung verwendet (vergl. Dampf). Die Dampfbildung erfolgt alsdann rascher als bei niedrigeren Temperaturen, und wenn die Wärme nicht ausschliesslich auf die Oberfläche der Flüssigkeit sondern auf den Boden und die Seitenwände des die Flüssigkeit enthaltenden Gefässes einwirkt, in der Flüssigkeit selbst; das Wallen der Flüssigkeit — die Bildung von Dampfblasen in den der Einwirkung der Wärme zunächst ausgesetzten Theilen derselben und das Aufsteigen der Dampfblasen bis an die Oberfläche der Flüssigkeit, so dass diese in halbkugelförmigen, bald platzenden Blasen gehoben wird — ist das äusserliche Kennzeichen des eingetretenen Siedens oder Kochens, und die während desselben constant bleibende Temperatur ist der Siede- oder Kochpunkt der Flüssigkeit.

Der Druck, unter welchem eine Flüssigkeit in einem offenen Gefässe sich befindet, ist der durch den Barometerstand angegebene Druck der Atmosphäre. Je nach dem letzteren ist somit der Siedepunkt einer und derselben Flüssigkeit, d. h. die Temperatur, bei welcher die Spannkraft ihres Dampfes jenem Druck das Gleichgewicht hält, veränderlich. Die Temperatur des in offenen Gefässen siedenden reinen Wassers $= 100^0$ zu setzen, ist nur richtig unter der Voraussetzung, dass der Luftdruck dem sogenannten Normalbarometerstand, 760^{mm} Quecksilberhöhe, entspreche (vergl. Thermometer). Bei anderen Barometerständen (*B.-St.*) ist der Siedepunkt (*S.*) des Wassers ein anderer; es entsprechen sich z. B.

S.	101,0	100,5	100,0	99,5	99,0	98,5	$98,0^0$
B.-St.	787,6	773,7	760,0	746,5	733,2	720,1	$707,3^{mm}$

Der Siedepunkt des Wassers erniedrigt sich auf 50^0, wenn der auf demselben lastende Druck auf $92,0^{mm}$ Quecksilberhöhe sich erniedrigt; er erhöht sich auf 120^0 oder 200^0, wenn dieser Druck auf 1491,3 oder $11689,0^{mm}$ steigt.

Die Veränderung des Siedepunktes, je nach dem auf der Flüssigkeit lastenden Druck, kann für chemische Operationen von Wichtigkeit sein. Es giebt Flüssigkeiten (z. B. Glycerin), deren Siedepunkt bei gewöhnlichem Luftdruck ihrer Zersetzungstemperatur so nahe liegt, dass sie in gewöhnlicher Weise destillirt grossentheils zersetzt werden, während sie im sehr verdünnten Raum bei einer hinlänglich erniedrigten Temperatur sieden, und dann ohne Zersetzung destillirt werden können.

Einen Apparat für letzteren Zweck von Berzelius[1]) angegeben s. unter Destillation. Andererseits ist es bekannt, wie in geschlossenen Gefässen, wo der aus einer Flüssigkeit sich bildende Dampf einen Druck auf dieselbe ausübt, ihr Siedepunkt erhöht und eine Einwirkung derselben auf andere Körper weit über der Temperatur, bei welcher sie unter gewöhnlichem Luftdruck siedet, ermöglicht werden kann.

Streng genommen steht bei einer Flüssigkeit nur ihre oberflächlichste Schicht lediglich unter dem Druck der Luft; für die tieferen Schichten addirt sich zu diesem Druck noch der durch die überstehende Flüssigkeit ausgeübte. Letzterer ist bei chemischen Versuchen nicht leicht erheblich genug besonders in Betrachtung gezogen zu werden. Würde aber z. B. Wasser in einer verticalen Röhre nur am Boden derselben erhitzt und betrüge die Höhe der Wassersäule etwas über 10 Meter, d. h. entspräche ihr Druck nahezu 760^{mm} Quecksilberhöhe, so würde sich unter diesem Drucke und dem damit vereinten ebenso grossen Luftdruck erst Dampf bei etwa 121^0 (der Temperatur, bei welcher die Spannkraft des Wasserdampfes dem zweifachen Atmosphärendruck gleich ist) bilden. Dampf, unter solchen Umständen in der Tiefe von Wasser gebildet, dehnt sich bei dem Aufsteigen durch die Flüssigkeit aus und kühlt sich ab, so dass er beim Entweichen die Temperatur von 100^0 hat.

Die Bildung von Dampfblasen geht in Flüssigkeiten im Allgemeinen von festen Körpern aus, von in der Flüssigkeit suspendirten oder von den Wandungen des Gefässes. Namentlich begünstigen eckige Hervorragungen an den Gefässwandungen, oder eckige Körper überhaupt die sich in der Flüssigkeit befinden, die Dampfbildung. Fehlen diese, ist die Flüssigkeit ganz frei von absorbirter Luft (die bei dem Erhitzen frei werdend gleichfalls die Dampfbildung begünstigt), adhärirt die Flüssigkeit der Gefässwandung mit grösserer Kraft, so kann bei dem Erhitzen des Gefässes die darin enthaltene Flüssigkeit eine höhere Temperatur, als die ihres wahren Siedepunktes ist, annehmen, ohne dass Dampfbildung erfolgt. Tritt letztere dann ein, so geschieht dies in stürmischer Weise; der ganze Wärmeüberschuss, welcher in der über den Siedepunkt erwärmten Flüssigkeit enthalten war, wird plötzlich zur Dampfbildung verwendet, die Flüssigkeit schäumt auf und wird selbst aus dem Gefäss geschleudert, und letzteres kommt in heftige Erschütterung (stossweises Sieden). Wasser siedet in Metallgefässen ruhig und nahezu bei seinem wahren Siedepunkte; in Glasgefässen kocht es häufig stossweise, fast immer erst bei einer etwas höheren Temperatur als die des wahren Siedepunktes; namentlich in Glasgefässen mit ganz glatten (von eingeschmolzenen Sandkörnern u. a. freien) Wandungen zeigt sich dies, und besonders in solchen, die vorher mit Schwefelsäure ausgewaschen, dann aber wieder vollkommen davon befreit waren. (In solchen Gefässen kann reines Wasser bis auf 106^0 erhitzt werden, bevor stossweises Sieden eintritt; im Moment der Dampfbildung sinkt ein eingetauchtes Thermometer gegen 100^0, um dann wieder zu steigen, bis aufs Neue stossweises Sieden eintritt.) Sehr stark zeigen stossweises Sieden bei dem Erhitzen in Glasgefässen Holzgeist, oder Schwefelsäurehydrat. Gewisse Zusätze können das stossweise Sieden besonders begünstigen; so zeigt es namentlich Wasser, welches Kali oder

---

[1]) Dessen Lehrbuch 4. Aufl. 1841, Bd. X, S. 483.

gewisse Salze (z. B. neutrales weinsaures Kali) gelöst enthält, eine Lösung von schwefelsaurem Kali wenn sie bis zur Ausscheidung dieses Salzes eingekocht wird, Vitriolöl besonders heftig wenn sich etwas schwefelsaures Bleioxyd in ihm befindet.

Das stossweise Sieden kann in vielen Fällen vermieden werden durch das Einbringen eckiger Körper in die Flüssigkeit (Glasstücke, Metallfeile, Platindraht werden oft angewendet), oder poröser Körper, welche während längerer Zeit in der Flüssigkeit die vorher absorbirte Luft entwickeln, wo dann jede in der Flüssigkeit aufsteigende Luftblase auch Dampfbildung veranlasst (reiner Stücke Kohle zum Beispiel, die man mit Platindraht umwunden in der Flüssigkeit untergetaucht sein lässt), oder durch das Einleiten von Luft in die Flüssigkeit; man wählt solche Körper, um durch deren Einbringen in die Flüssigkeit das stossweise Sieden zu verhindern, welche nicht auf sie chemisch einwirken. Schon Erschütterung des Gefäses kann die Erhitzung einer Flüssigkeit über ihren Siedepunkt und damit das Eintreten stossweisen Siedens bis zu einem gewissen Grade hindern, oder letzteres doch weniger heftig eintreten lassen.

Siedet eine Flüssigkeit unter den eben beschriebenen Umständen, bei einer Temperatur, welche höher ist als ihr eigentlicher Siedepunkt, so haben doch die aus ihr sich entwickelnden Dämpfe die Temperatur des letzteren, d. h. diejenige, bei welcher ihre Spannkraft dem Luftdruck gleich ist. Zur Bestimmung des Siedepunktes einer chemisch reinen Substanz wird deshalb sicherer die Temperatur des Dampfes der lebhaft siedenden Flüssigkeit, als die der letzteren selbst ermittelt.

Es liegen einige Erfahrungen vor, nach welchen die Qualität der Atmosphäre, in welcher das Sieden vor sich geht, einen Einfluss auf die Siedetemperatur haben soll; Phenylalkohol u. a. siede z. B. in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas etwas niedriger, als unter gleichem Druck in Berührung mit atmosphärischer Luft. Genau untersucht ist dieser Gegenstand noch nicht.

Von dem Siedepunkte einer Flüssigkeit kann streng genommen nur dann die Rede sein, wenn dieselbe eine chemisch reine Substanz, nicht eine Mischung mehrerer Substanzen, und ausserdem der Umwandlung in Dampf ohne Zersetzung fähig ist. Eine Mischung mehrerer Substanzen hat im Allgemeinen keinen constanten Siedepunkt; eine Lösung einer nicht flüchtigen Substanz in einer flüchtigen (eine Salzlösung z. B.) siedet nicht als Ganzes, sofern man unter Sieden die rasche Dampfbildung versteht, sondern nur einer ihrer Bestandtheile siedet in ihr. Der Sprachgebrauch bezeichnet indess jede unter Blasenwerfen erfolgende rasche Dampfbildung als Sieden, und in diesem Sinne spricht man vom Sieden von Salzlösungen, verdünnter Schwefelsäure u. a., und selbst von der unter jener Erscheinung erfolgenden Zersetzung nicht flüchtiger Körper, dem Sieden fetter Oele zum Beispiel.

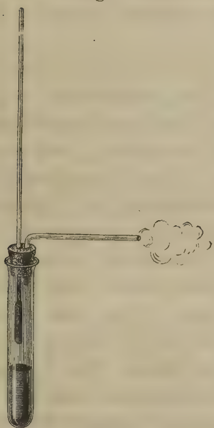
Der Siedepunkt flüchtiger Substanzen gehört zu den Merkmalen, welche als besonders charakteristische angegeben werden. Das Constantbleiben des Siedepunktes bei der Verflüchtigung der ganzen Menge einer Substanz giebt einen wichtigen Anhaltspunkt dafür ab, dass diese Substanz als ein chemisch reiner Körper und nicht als eine Mischung mehrerer Substanzen zu betrachten sei. Die Ermittelung, innerhalb welcher Grenzen sich die Temperatur einer Flüssigkeit, die unter Sieden

verdampft, ändert, kann zur Erkenntniss beitragen, aus welchen Substanzen die Flüssigkeit gemischt sei.

Die Siedepunkte der verschiedenen Substanzen liegen zwischen weit entfernten Grenzen. Kohlensäure und Stickoxydul sieden bei Temperaturen, welche um mehr als 80⁰ unter dem Nullpunkte der Thermometerscale liegen; für mehrere Gase, für welche selbst bei den niedrigsten erreichbaren Temperaturen und unter Mitwirkung starken Drucks die Condensation zu Flüssigkeiten nicht gelang, müssen die Siedepunkte noch weit tiefer liegen. Andererseits siedet das Quecksilber erst bei + 350⁰, der Schwefel bei 440⁰, das Kadmium bei etwa 860⁰ und das Zink erst bei ungefähr 1040⁰. — Wir gehen hier auf die Angabe, wie unter Anwendung von Luftthermometern (vergl. Thermometer) sehr niedrig oder sehr hoch liegende Siedepunkte zu bestimmen sind, nicht ein; wir beschränken uns darauf, wie für die bei chemischen Versuchen gewöhnlicher vorkommenden Fälle der Siedepunkt in der zweckmässigsten Weise zu bestimmen ist.

Handelt es sich um die Ermittelung des Siedepunktes einer reinen Substanz, so erfährt man diesen aus den oben angegebenen Gründen am sichersten, wenn man die Thermometerkugel nicht in die Flüssigkeit selbst, sondern in den Dampf derselben eintauchen lässt; doch ist, da für die meisten Flüssigkeiten früher der Siedepunkt in der Art bestimmt wurde, dass man das Thermometer in sie selbst eintauchte, auch die Angabe des so sich ergebenden Siedepunktes schätzbar[1]). Man bringt die Flüssigkeit in ein Kölbchen oder in ein cylindrisches Siedegefäss, welches man, wenn nur wenig von der zu untersuchenden Substanz zu Gebote steht, so eng nehmen kann, dass der Durchmesser desselben den der Thermometerkugel (oder des cylinderförmigen Reservoirs des Thermometers) nur wenig übertrifft. Durch einen auf das Siedegefäss aufgesetzten Kork geht in der Mitte die Thermometerröhre hindurch, verschiebbar, so dass man die Kugel des Thermometers in die Flüssigkeit oder in den Dampf derselben bringen kann; ausserdem eine zweite Röhre, die zum Ableiten der sich entwickelnden Dämpfe dient. Aus dieser zweiten Röhre kann man die Dämpfe entweder geradezu in die Luft austreten lassen (Fig. 78), oder, was stets besser und oft (bei entzündlichen Substanzen, oder wo man von der zu untersuchenden Flüssigkeit nichts verlieren will) nothwendig ist, man lässt die entweichenden Dämpfe in eine Kühlvorrichtung treten, wo sie verdichtet werden (s. f. S. Fig. 79), und sammelt das Destillat in einer an die Kühlröhre lose angefügten Vorlage. So lässt sich der Siedepunkt der zu untersuchenden Substanz während des Abdestillirens derselben, bis nur weniges von derselben noch im Siedegefäss

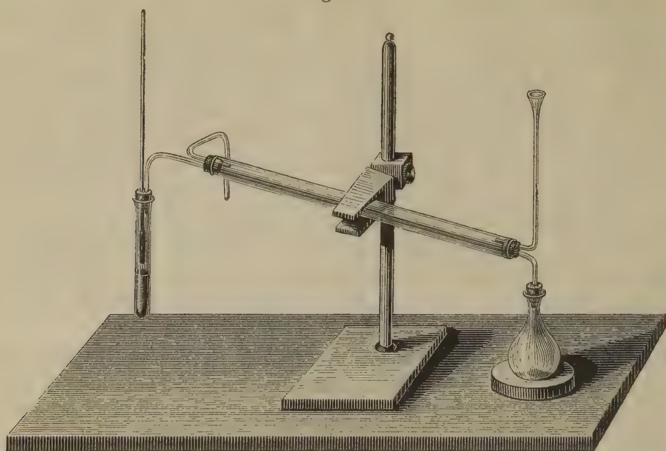
Fig. 78.



[1]) Bei Mischungen verschiedener Flüssigkeiten und bei Lösungen, wo die Temperatur der siedenden Flüssigkeit von der des aus ihr entweichenden Dampfes sehr verschieden sein kann (vergl. unten über den Siedepunkt von Mischungen und Lösungen), versteht man unter dem Siedepunkt immer die Temperatur der siedenden Flüssigkeit selbst, und es kann hier die Siedepunktsbestimmung nur so vorgenommen werden, dass man das Thermometer in die Flüssigkeit selbst eintauchen lässt.

zurückgeblieben ist, beobachten, und zwar abwechselnd indem die Thermometerkugel in die Flüssigkeit oder indem sie nur in den Dampf

Fig. 79.



derselben taucht. Das untere Ende des Siedegefässes lässt man in einem Wasser- oder Sandbade stehen, oder erhitzt es auch geradezu durch eine untergesetzte kleine Lampe; es ist zu vermeiden, dass die Flamme der Lampe oder das stärker erhitzte Sandbad durch Strahlung auf die im Dampf befindliche Thermometerkugel einwirken könne. Frisch ausgeglühtes Platinblech wird in die Flüssigkeit gethan, und schützt diese meistens, wenigstens bis zu einem gewissen Grade, vor stossweisem Kochen.

Die Temperatur, wie sie das Thermometer bei einer Siedepunktsbestimmung angiebt, ist meistens nicht genau diejenige, welche die Umgebung der Thermometerkugel wirklich hat. An den Thermometern werden die Fundamentalpunkte 0^0 und 100^0 in der Art bestimmt, dass man die ganze darin enthaltene Quecksilbermenge diese Temperaturen annehmen lässt (vergl. Thermometer); die Ausführung der Thermometerscale beruht somit auf der Voraussetzung, dass die ganze Quecksilbermenge des Thermometers die zu messende Temperatur habe, und die unmittelbaren Angaben eines Thermometers sind nur dann ganz richtig, wenn dieser Voraussetzung entsprochen ist. Wenn von einem Thermometer nur die Kugel und ein Stück der Röhre in heisse Flüssigkeit oder heissen Dampf taucht, ein langes Stück des Quecksilberfadens in der Röhre aber eine niedrigere Temperatur hat, so ist das letztere kürzer, weil weniger warm und weniger ausgedehnt, als wenn auch es die Temperatur der Thermometerkugel hätte, und die unmittelbare Ablesung des Standes des oberen Endes des Quecksilberfadens giebt die Temperatur der Thermometerkugel und ihrer Umgebung zu niedrig an. Der hieraus entstehende nur für höhere Temperaturen erheblichere Fehler lässt sich auf folgende Art corrigiren. Bei der Bestimmung des Siedepunktes in der oben angegebenen Weise notirt man die Stelle n^0 der Thermometerscale, welche sich in der Mitte des auf das Siedegefäss gesetzten Korkes befindet, und bringt ein zweites mittelst eines Statives verschiebbares Thermometer mit seiner

Kugel dicht an die Röhre des in das Siedegefäss eingesetzten Thermometers, an die Mitte des Quecksilberfadens, welcher bei der Siedepunktsbestimmung über den Kork herausragt (zweckmässig ist es, dicht über dem Kork einen horizontalen Schirm anzubringen, wo die Temperatur der den herausragenden Quecksilberfaden umgebenden Luft gleichförmiger ist). Man notirt die unmittelbar angezeigte Siedepunktstemperatur T^0 und die durch das zweite Thermometer angegebene Temperatur t^0 des herausragenden Quecksilberfadens. Würde der herausragende Quecksilberfaden, dessen Länge $= (T - n)$ Graden der Thermometerscale ist und welcher die niedrigere Temperatur t^0 hat, auf die höhere Temperatur T^0 erhitzt, würde er sich um $(T - n).(T - t).0{,}000154$ (letztere Zahl ist der Coefficient der scheinbaren Ausdehnung von Quecksilber in Glas für 1^0) ausdehnen, und der Betrag dieser Ausdehnung ist der unmittelbar abgelesenen Siedetemperatur als Correction zuzufügen. Ist z. B. $T = 250^0$, $n = 10^0$, $t = 45^0$, so ist die Correction $= (250 - 10).(250 - 45).0{,}000154 = 7{,}6^0$, und der corrigirte Siedepunkt $= 250 + 7{,}6 = 257{,}6^0$. — Diese Correction wird, obwohl sie für höher liegende Siedepunkte bedeutend ist, nur selten angebracht; der Vergleichung mit anderen nicht corrigirten Angaben wegen giebt man passend, wo man sie anbringt, sowohl den uncorrigirten (unmittelbar abgelesenen) als auch den in dieser Weise corrigirten Siedepunkt an.

Noch ist für jede genauere Siedepunktsbestimmung anzugeben der Barometerstand, bei welchem sie erhalten wurde. Eine Reduction der für verschiedene Barometerstände gefundenen Siedepunkte derselben Substanz auf den Normalbarometerstand ist nur selten Bedürfniss; sie ist in Strenge nur dann möglich, wenn die Aenderung der Spannkraft des Dampfes dieser Substanz mit der Temperatur genau bekannt ist. Ohne erheblichen Fehler lässt sich indessen, innerhalb der Schwankungen des Barometerstandes die bei solchen Bestimmungen vorkommen (aber nicht für grössere Verschiedenheiten in dem Druck, unter welchem das Sieden stattfindet), annehmen, in sehr kleinem Abstand vom Siedepunkte entspreche auch bei anderen Flüssigkeiten wie bei dem Wasser, eine Veränderung des Siedepunktes um $0{,}1^0$ einer Veränderung im Barometerstande um $2{,}7^{mm}$. Wollte man also z. B. das Resultat einer Beobachtung, wonach Alkohol bei 743^{mm} Barometerstand bei $77{,}8^0$ siedet, auf 760^{mm} Barometerstand reduciren, so wäre jener Beobachtung $\frac{1{,}7}{2{,}7} = 0{,}6^0$ zuzufügen, oder der auf den Normalbarometerstand reducirte Siedepunkt wäre $= 78{,}4^0$.

Für eine grosse Zahl von Körpern liegen Siedepunktsbeobachtungen vor. Unter diesen Beobachtungen sind die für sehr hoch siedende Substanzen im Allgemeinen die weniger sicheren. Oft beobachtete man früher nur, wann in einer Flüssigkeit bei der Erhitzung derselben das Thermometer anscheinend constant blieb, und unterbrach dann die Beobachtung, die bei weiterer Fortsetzung noch eine erhebliche Steigerung der Temperatur hätte erkennen lassen. Wo eine Substanz unter Zersetzung siedet, ist die hierbei beobachtete Temperatur nicht die wahre Siedetemperatur, sondern eine niedrigere. Die Differenz zwischen dem Wärmegrad, bei welchem eine Substanz unter Zersetzung siedet, und demjenigen, welcher den wahren Siedepunkt der Substanz gäbe, kann

sehr beträchtlich sein; sie ist im Allgemeinen um so kleiner, je unerheblicher die bei der Destillation statthabende Zersetzung ist. Die Grösse dieser Differenz beurtheilen zu lassen, bieten in manchen Fällen die regelmässigen Beziehungen, welche zwischen der Zusammensetzung gewisser flüchtiger Substanzen und ihren Siedepunkten nachgewiesen sind, einen wenn auch noch nicht ganz sicheren Anhaltspunkt.

Hinsichtlich der Beziehungen zwischen der Zusammensetzung einer Flüssigkeit und dem Siedepunkt derselben besprechen wir hier, was für chemisch reine Substanzen bekannt ist, und dann, was die Untersuchungen von Mischungen und Lösungen ergeben haben.

Beziehungen zwischen Siedepunkt und Zusammensetzung. — Namentlich für organische Verbindungen sind gesetzmässige Beziehungen zwischen Siedepunkt und Zusammensetzung nachgewiesen [1]). Sehr oft zeigt es sich, dass bei analogen Verbindungen derselben Differenz in den chemischen Formeln auch dieselbe Differenz in den Siedepunkten entspricht, oder dass die Siedepunktsdifferenzen den Zusammensetzungsdifferenzen proportional sind. Derselben Zusammensetzungsdifferenz kann in verschiedenen Reihen analoger Verbindungen dieselbe Siedepunktsdifferenz entsprechen; aber nicht für alle Reihen analoger Verbindungen ist dies der Fall. Die Regelmässigkeiten in den Siedepunkten organischer Verbindungen sind, namentlich was das Auftreten derselben Siedepunktsdifferenz für dieselbe Zusammensetzungsdifferenz betrifft, auf gewisse Gruppen von Verbindungen beschränkt; in anderen Gruppen zeigen sich für dieselben Differenzen der Formeln andere Differenzen der Siedepunkte.

Zu den am frühesten erkannten und zugleich die grösste Zahl von Verbindungen sich unterordnenden Regelmässigkeiten gehören die folgenden. Ein Alkohol $C_n H_{n+2} O_2$, welcher $x C_2 H_2$ mehr oder weniger enthält, als ein anderer, siedet bei einer um $x \times 19^0$ höheren oder niedrigeren Temperatur als dieser; eine Säure $C_n H_n O_4$ siedet um 40^0 höher als der Alkohol $C_n H_{n+2} O_2$, durch dessen Oxydation sie sich bilden kann; eine Aetherart $C_n H_n O_4$ siedet um 82^0 niedriger als die mit ihr isomere Säure $C_n H_n O_4$. Geht man von dem Siedepunkt des Aethylalkohols $= 78^0$ aus, so berechnen sich nach diesen drei Sätzen die Siedepunkte einer grossen Anzahl organischer Verbindungen — Alkoholen, Säuren und zusammengesetzten Aetherarten von den angegebenen allgemeinen Formeln — so wie sie in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind:

---

[1]) Ueber die Literatur und das Geschichtliche der hierhergehörigen Untersuchungen vergl. H. Kopp's ausführlichere Abhandlung in den Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVI, S. 2 u. S. 330; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1855, S. 47.

Berechnete Siedepunkte.

Alkohole	$C_n H_{n+2} O_2$	Säuren	$C_n H_n O_4$	Aetherarten	$C_n H_n O_4$
$C_2 H_4 O_2$	59°	$C_2 H_2 O_4$	99°		
$C_4 H_6 O_2$	78	$C_4 H_4 O_4$	118	$C_4 H_4 O_4$	36°
$C_6 H_8 O_2$	97	$C_6 H_6 O_4$	137	$C_6 H_6 O_4$	55
$C_8 H_{10} O_2$	116	$C_8 H_8 O_4$	156	$C_8 H_8 O_4$	74
$C_{10} H_{12} O_2$	135	$C_{10} H_{10} O_4$	175	$C_{10} H_{10} O_4$	93
$C_{12} H_{14} O_2$	154	$C_{12} H_{12} O_4$	194	$C_{12} H_{12} O_4$	112
$C_{14} H_{16} O_2$	173	$C_{14} H_{14} O_4$	213	$C_{14} H_{14} O_4$	131
$C_{16} H_{18} O_2$	192	$C_{16} H_{16} O_4$	232	$C_{16} H_{16} O_4$	150
$C_{18} H_{20} O_2$	211	$C_{18} H_{18} O_4$	251	$C_{18} H_{18} O_4$	169
$C_{20} H_{22} O_2$	230	$C_{20} H_{20} O_4$	270	$C_{20} H_{20} O_4$	188
$C_{22} H_{24} O_2$	249	$C_{22} H_{22} O_4$	289	$C_{22} H_{22} O_4$	207
$C_{24} H_{26} O_2$	268	$C_{24} H_{24} O_4$	308	$C_{24} H_{24} O_4$	226
$C_{26} H_{28} O_2$	287	$C_{26} H_{26} O_4$	327	$C_{26} H_{26} O_4$	245
$C_{28} H_{30} O_2$	306	$C_{28} H_{28} O_4$	346	$C_{28} H_{28} O_4$	264
$C_{30} H_{32} O_2$	325	$C_{30} H_{30} O_4$	365	$C_{30} H_{30} O_4$	283
$C_{32} H_{34} O_2$	344	$C_{32} H_{32} O_4$	384	$C_{32} H_{32} O_4$	302

Wie genau die Zahlen dieser Tabelle die Siedepunkte der hierhergehörigen Verbindungen geben, lässt sich aus der Vergleichung derselben mit den beobachteten Siedepunkten und der Erwägung, wie weit die Beobachtungen für den Siedepunkt einer und derselben Substanz selbst unter einander abweichen, ersehen. Wir geben hier eine solche Vergleichung für die Verbindungen, über deren Siedepunkte Beobachtungen vorliegen:

Alkohole	$C_n H_{n+2} O_2$	berechneter	beobachteter Siedepunkt
Methylalkohol . . .	$C_2 H_4 O_2$	59°	Kane 60°; Delffs 60,5°; Kopp 65°; Pierre 66°; Dumas u. Péligot 66,5°.
Aethylalkohol . . .	$C_4 H_6 O_2$	78	Dumas u. Boullay 76°; Gay-Lussac, Pierre, Kopp, Delffs, Andrews 78°.
Propylalkohol . . .	$C_6 H_8 O_2$	97	Chancel 96°.
Butylalkohol . . .	$C_8 H_{10} O_2$	116	Wurtz 109°.
Amylalkohol . . .	$C_{10} H_{12} O_2$	135	Pasteur 127-129°; Cahours, Pierre, Kopp, Delffs 132°; Rieckher 135°.
Caproylalkohol . .	$C_{12} H_{14} O_2$	154	Faget 148-154°.
Oenanthylalkohol .	$C_{14} H_{16} O_2$	173	Städeler 177-177,5°.
Cetylalkohol . . .	$C_{32} H_{34} O_2$	344	Favre u. Silbermann 360°?

Säuren	$C_n H_n O_2$	berechneter	beobachteter Siedepunkt.
Ameisensäure . . .	$C_2 H_2 O_4$	99°	Liebig 99°; Bineau, Favre u. Silbermann 100°; Kopp 105°.
Essigsäure	$C_4 H_4 O_4$	118	Delffs 116°; Kopp 117°; Sébille-Auger 119°; Dumas 120°.
Propionsäure . . .	$C_6 H_6 O_4$	137	Dumas, Malaguti u. Leblanc: gegen 140°; Limpricht, Kopp 142°.
Buttersäure	$C_8 H_8 O_4$	156	Kopp, Delffs 156°; Pierre 163°; Pelouze u. Gélis: gegen 164°.
Valeriansäure . . .	$C_{10} H_{10} O_4$	175	Dumas u. Stas, Delffs 175°; Kopp 176°.
Capronsäure . . .	$C_{12} H_{12} O_4$	194	Brazier u. Gossleth, Wurtz 198°; Fehling 202-209°.
Oenanthylsäure . .	$C_{14} H_{14} O_4$	213	Städeler 218°.
Caprylsäure	$C_{16} H_{16} O_4$	232	Fehling 236°; Perrot 238°.
Pelargonsäure . . .	$C_{18} H_{18} O_4$	251	Perrot 255°; Cahours 260°.

Aetherarten	$C_n H_n O_4$	berechneter	beobachteter Siedepunkt
Ameisens. Methyl	$C_4 H_4 O_4$	36°	Kopp, Andrews 33°; Liebig 36-38°.
Essigs. Methyl Ameisens. Aethyl	$C_6 H_6 O_4$	55	Andrews 55°; Kopp 56°; Dumas u. Péligot 58°. Liebig, Delffs 53°; Kopp 55°; Löwig 56°.
Essigs. Aethyl	$C_8 H_8 O_4$	74	Dumas u. Boullay, Pierre, Kopp, Delffs 74°.
Butters. Methyl Essigs. Propyl Ameisens. Butyl Propions. Aethyl	$C_{10} H_{10} O_4$	93	Favre u. Silbermann, Delffs 93°; Kopp 95°; Pierre 102°. Berthelot: ungefähr 90°. Wurtz: gegen 100°. Kopp 96-98°; Limpricht u. Uslar 101°.
Valerians. Methyl Butters. Aethyl Essigs. Butyl Ameisens. Amyl	$C_{12} H_{12} O_4$	112	Kopp 114-115°. Pelouze 110°; Delffs 113°; Kopp 115°; Pierre 119°. Wurtz 114°. Delffs 114°; Kopp: gegen 116°.
Valerians. Aethyl Butters. Propyl Essigs. Amyl	$C_{14} H_{14} O_4$	131	Delffs 132°; Otto, Kopp, Berthelot 133-134. Berthelot: um 130°. Cahours 125°; Kopp, Delffs 133°.
Caprons. Aethyl Propions. Amyl	$C_{16} H_{16} O_4$	150	Lerch 120°; Fehling 162°. Wrightson: ungefähr 155°.
Butters. Amyl	$C_{18} H_{18} O_4$	169	Delffs 173-176°.
Valerians. Amyl Essigs. Capryl	$C_{20} H_{20} O_4$	188	Kopp 188°; Balard: 196° ungefähr. Dachauer 191-192°; Bouis 193°.
Pelargons. Aethyl Caprons. Amyl	$C_{22} H_{22} O_4$	207	Cahours 216-218°; Delffs 224°. Brazier u. Gossleth 211°.
Laurostearins. Aethyl	$C_{28} H_{28} O_4$	264	Görgey 264°; Delffs 269°.

Es lässt sich wohl nicht bezweifeln, dass auch für andere in diese Reihen gehörige Alkohole, Säuren und Aetherarten richtig beobachtete Siedepunkte mit den berechneten bis auf wenige Grade übereinstimmen würden.

Den in der Tabelle S. 865 angeführten Siedepunkten schliessen sich die anderer einatomiger Alkohole mit 2 Aeq. Sauerstoff, anderer einbasischer Säuren mit 4 Aeq. Sauerstoff und der aus solchen Alkoholen oder Säuren entstehenden Aetherarten in sehr einfacher Weise an. Vielfach findet sich die Regelmässigkeit, dass eine solche Verbindung, welche im Vergleich mit einer analogen in jener Tabelle enthaltenen x Aequivalente Kohlenstoff mehr oder weniger enthält, um $x \times 14{,}5^0$ höher oder niedriger siedet; oder (was zu demselben Resultate führt) dass sie bei einem Mehr- oder Mindergehalt an x Aequivalenten Wasserstoff um $x \times 5^0$ niedriger oder höher siedet.

Die Benzoësäure, $C_{14} H_6 O_4$, enthält z. B. 8 Aeq. C mehr als die Säure $C_6 H_6 O_4$, für deren Siedepunkt jene Tabelle 137° giebt, und es berechnet sich also ihr Siedepunkt nach dem eben Gesagten zu $137 + 8 \times 14{,}5 = 253^0$; sie enthält 8 Aeq. H weniger als die Säure $C_{14}H_{14}O_4$, für deren Siedepunkt jene Tabelle 213° giebt, und es berechnet sich ihr Siedepunkt zu $213 + 8 \times 5 = 253^0$.

Der Allylalkohol, $C_6 H_6 O_2$, enthält 2 C mehr als der bei 78° siedende Aethylalkohol, $C_4 H_6 O_2$, und sein Siedepunkt berechnet sich zu $78 + 2 \times 14{,}5 = 107^0$; oder man vergleicht ihn mit dem Alkohol

$C_6 H_8 O_2$, für welchen jene Tabelle den Siedepunkt 97° giebt, und findet, da er 2 H weniger enthält, für ihn auch den berechneten Siedepunkt = 107° (= 97 + 2 × 5).

Folgende Zusammenstellung zeigt, eine wie grosse Zahl von Alkoholen $C_n H_m O_2$, Säuren und Aetherarten $C_n H_m O_4$ sich bezüglich ihrer Siedepunkte dieser einfachen Regel unterordnet; es ist dabei zu beachten, dass die Beobachtungen höher liegender Siedepunkte oft nur geringere Genauigkeit in Anspruch nehmen können.

Alkohole	$C_n H_m O_2$	berechneter	beobachteter Siedepunkt
Allylalkohol	$C_6 H_6 O_2$	107°	Cahours u. Hofmann 103°.
Phenylalkohol	$C_{12} H_6 O_2$	194	Laurent 187-188°; Kopp 188°.
Benzylalkohol	$C_{14} H_8 O_2$	213	Cannizzaro 204°; Kopp 207°.
Thymylalkohol	$C_{20} H_{14} O_2$	270	Kraut 243°.
Styrylalkohol	$C_{18} H_{10} O_2$	261	Wolff 250°; E. Kopp 254°.

Säuren	$C_n H_m O_4$	berechneter	beobachteter Siedepunkt
Angelicasäure	$C_{10} H_8 O_4$	185°	Meyer u. Zenner 190°; Reinsch 191°.
Pyroterebinsäure	$C_{12} H_{10} O_4$	204	Rabourdin 200; Chautard 210°.
Benzoësäure	$C_{14} H_6 O_4$	253	Kopp 250°.
Terebentilsäure	$C_{16} H_{10} O_4$	262	Personne 250°.
Zimmtsäure	$C_{18} H_8 O_4$	301	Dum. u. Pélig. 293°; E. Kopp 300-304°.
αToluylsäure	$C_{16} H_8 O_4$	272	Strecker u. Möller 266°.

Aetherarten	$C_n H_m O_4$	berechneter	beobachteter Siedepunkt
Essigs. Allyl	$C_{10} H_8 O_4$	103°	Cahours u. Hofmann 98-100°; Zinin 105°.
Butters. Allyl	$C_{14} H_{12} O_4$	141	Cah. u. Hofm. 140°; Berthel. geg. 145°.
Valerians. Allyl	$C_{16} H_{14} O_4$	160	Cahours u. Hofmann 162°.
Essigs. Phenyl / Benzoës. Methyl	$C_{16} H_8 O_4$	190	Scrugham 188°. / Dumas u. Péligot, Kopp 199°.
Benzoës Aethyl / Essigs. Benzyl	$C_{18} H_{10} O_4$	209	Delffs 207°; Dumas u. Boullay 209° Kopp 213°. / Cannizzaro 210°.
Toluyls. Aethyl	$C_{20} H_{12} O_4$	228	Noad 228°.
Cumins. Aethyl / Benzoës. Amyl	$C_{24} H_{16} O_4$	266	Gerhardt u. Cahours 240°. / Rieckher 252-254°; Kopp 261°.
Oenanthyls. Phenyl	$C_{26} H_{18} O_4$	285	Cahours 275-280°.
Benzoës. Allyl / Zimmts. Methyl	$C_{20} H_{10} O_4$	238	Berthelot u. Luca 230°; Zinin 242° / E. Kopp 241°.
Zimmts. Aethyl	$C_{22} H_{12} O_4$	257	Marchand 260°; E. Kp. 262°; Kp. 266°.
Benzoës. Benzyl	$C_{28} H_{12} O_4$	344	Cannizzaro 345°.
Capryls. Phenyl	$C_{28} H_{20} O_4$	304	Cahours: um 300°.

In allen den Reihen analoger Verbindungen, welche in den vorhergehenden Tabellen zusammengestellt sind, zeigt es sich, dass eine Verbindung, welche in ihrer Formel $x C_2 H_2$ mehr enthält als eine andere analoge, um x × 19° höher siedet. Dieselbe Regelmässigkeit existirt auch noch für andere Reihen homologer Verbindungen, doch nicht für alle. Es mögen hier noch einige Gruppen solcher Verbin-

dungen zusammengestellt werden, wo die beobachteten Siedepunkte innerhalb der Grenzen der den Siedepunktsangaben gewöhnlich zukommenden Unsicherheit sich dieser Regelmässigkeit anschliessen; die der letzteren genau entsprechenden Siedepunkte sind in dem Folgenden als „angenommene" angeführt.

		angenommener	beobachteter Siedepunkt
Trichloressigs. Methyl	$C_6 Cl_3 H_3 O_4$	145⁰	Laurent 145⁰.
Trichloressigs. Aethyl	$C_8 Cl_3 H_5 O_4$	164	Leblanc 164⁰.
Nitrobenzoës. Methyl	$C_{16} H_7 N O_8$	279	Chancel 279⁰
Nitrobenzoës. Aethyl	$C_{18} H_9 N O_8$	298	E. Kopp 296⁰; Chancel 298⁰.
Xanthons. Methyl .	$C_8 H_8 O_2 S_4$	180	Chancel 179⁰.
Xanthons. Aethyl .	$C_{10} H_{10} O_2 S_4$	199	Debus 200⁰.
Salpeters. Methyl .	$C_2 H_3 N O_6$	66	Dumas u. Péligot 86⁰.
Salpeters. Aethyl .	$C_4 H_5 N O_6$	85	Millon 85⁰; Kopp 86⁰.
Salpeters. Butyl . .	$C_8 H_9 N O_6$	123	Wurtz: gegen 130⁰.
Salpeters. Amyl . .	$C_{10} H_{11} N O_6$	142	Rieckher 137; Hofmann 148⁰.
Acetylchlorür . . .	$C_4 H_3 O_2 Cl$	56	Gerhardt 55⁰; Kopp 55-56⁰.
Propionylchlorür . .	$C_6 H_5 O_2 Cl$	75	Béchamp: gegen 80⁰.
Butyrylchlorür . . .	$C_8 H_7 O_2 Cl$	94	Gerhardt 95⁰.
Valerylchlorür . . .	$C_{10} H_9 O_2 Cl$	113	Béchamp 115-120⁰.
Aethylenchlorür . .	$C_4 H_4 Cl_2$	85	Dumas 85-86⁰; Pierre 85⁰.
Propylenchlorür . .	$C_6 H_6 Cl_2$	104	Reynolds 100-103⁰; Cahours 104⁰.
Butylenchlorür . .	$C_8 H_8 Cl_2$	123	Kopp 122⁰; Kolbe 123⁰.
Oenanthylenchlorür	$C_{14} H_{14} Cl_2$	180	Limpricht 187⁰.
Anisol	$C_{14} H_8 O_2$	153	Cahours 152⁰.
Phenetol	$C_{16} H_{10} O_2$	172	Cahours 172⁰; Baly 175⁰.
Phenamylol	$C_{22} H_{16} O_2$	229	Cahours 224-225⁰.
Benzoylchlorür . .	$C_{14} H_5 O_2 Cl$	196	Malaguti 195⁰; Cah. 196⁰; Kp. 198⁰.
Toluylchlorür . . .	$C_{16} H_7 O_2 Cl$	215	Cahours 214-216⁰.
Benzoylwasserstoff .	$C_{14} H_6 O_2$	179	Kopp 179⁰.
Cumylwasserstoff .	$C_{20} H_{12} O_2$	236	Gerhardt u. Cahours 220⁰; Kopp 237⁰.

Einige andere Reihen werden noch in dem Folgenden Erwähnung finden. Da, wie schon bemerkt, die eben in Rede stehende Regelmässigkeit keine ganz allgemeine ist, kann manchmal, wo die Beobachtungen für die Glieder einer homologen Reihe selbst noch bezüglich des wahren Siedepunkts einer und derselben Substanz grössere Differenzen und Unsicherheiten bieten, Zweifel darüber bleiben, ob sie hier statthat oder nicht; z. B. für folgende Reihe:

		angenommener	beobachteter Siedepunkt
Methylcyanür . . .	$C_4 H_3 N$	79⁰	Kopp 72⁰; Dumas 77⁰; Buckton u. Hofmann 77-78⁰.
Aethylcyanür . . .	$C_6 H_5 N$	98	Kolbe, Meyer 88⁰; Grimm, Limpricht 98⁰.
Propylcyanür . . .	$C_8 H_7 N$	117	Dumas, Malaguti u. Leblanc 118,5⁰.
Butylcyanür	$C_{10} H_9 N$	136	Schlieper 125⁰; Guckelberg 125-128⁰.
Amylcyanür	$C_{12} H_{11} N$	155	Frankland u. Kolbe 146⁰; Wurtz 155⁰.

Die Vergleichung der Siedepunkte entsprechender Glieder in den verschiedenen Reihen homologer Substanzen, die im Vorstehenden aufgezählt sind, ergiebt noch viele constante Differenzen der Siedepunkte für bestimmte Differenzen der Formeln. Es mögen hier ausser den schon im Vorhergehenden hervorgehobenen, noch folgende besonders namhaft gemacht werden, welche sich auch bei anderen Substanzen, als den schon genannten, wiederfinden.

Die hier gegebenen Tabellen enthalten sehr viele Beispiele dafür, dass der Siedepunkt einer Säure um 63° höher liegt als der des Methyläthers, um 44° höher als der des Aethyläthers, um 13° niedriger als der des Amyläthers derselben Säure. Diese Regelmässigkeiten scheinen sich auch für noch andere Säuren, als die oben genannten, zu bestätigen. Der Siedepunkt der Monochloressigsäure (185° bis 188°; R. Hoffmann) ist um nahezu 44° höher gefunden worden, als der des monochloressigsauren Aethyls (143,5° E. Willm). Aus dem Siedepunkte des trichloressigsauren Methyls (145° Laurent) sowie dem des trichloressigsauren Aethyls (164° Leblanc) berechnet sich nach dem eben Gesagten der Siedepunkt der Trichloressigsäure zu 208°; Dumas fand ihn bei 195° bis 200°. Aus dem von Perkin und Duppa beobachteten Siedepunkt der Monobromessigsäure 208° berechnet sich nach den oben gegebenen Zahlen der des Methyläthers dieser Säure zu 145°, der des Aethyläthers zu 164°, der des Amyläthers zu 221°; beobachtet wurden diese Siedepunkte zu 144°, 159° und 207° (die Beobachtungen sind, da namentlich die höher siedenden Aether der Monobromessigsäure bei dem Sieden theilweise zersetzt werden, nicht ganz sicher).

Auch bei einigen anderen Substanzen als Säuren ist manchmal der Eintritt von C_4H_5 an die Stelle von H von einer Erniedrigung des Siedepunktes um 44°, der Eintritt von C_2H_3 an die Stelle von H von einer Erniedrigung des Siedepunktes um 63° begleitet. So siedet der gewöhnliche (Aethyl-) Aether, $C_8H_{10}O_2$, bei 34°, um 44° niedriger als der Aethylalkohol, $C_4H_6O_2$; so der Methylamyläther, $C_{12}H_{14}O_2$, bei 72° (Williamson), um 63° niedriger als der Amylalkohol, $C_{10}H_{12}O_2$. Es könnte dies, wenn noch ein Zweifel übrig wäre, dass dem gewöhnlichen Aether nicht die Formel C_4H_5O, sondern die $C_8H_{10}O_2 = (C_4H_5)(C_4H_5)O_2$ zukomme, von Gewicht sein; aber die erwähnte Regelmässigkeit zeigt sich bei der Vergleichung der Siedepunkte von Alkoholen und von s. g. einfachen und gemischten Aetherarten nicht allgemein, sondern nur in einzelnen Fällen, was damit zusammenhängt, dass in der Reihe der Aether $C_nH_{n+2}O_2$ der Zusammensetzungsdifferenz C_2H_2 eine andere Siedepunktsdifferenz entspricht, als in der Reihe der Alkohole $C_nH_{n+2}O_2$.

Die in dem Vorstehenden gegebenen Tabellen enthalten eine grosse Zahl von Beispielen dafür, dass viele Benzoyl ($C_{14}H_5O_2$) oder Benzyl ($C_{14}H_7$) enthaltende Verbindungen um 78° höher sieden, als die entsprechenden Verbindungen des Valeryls ($C_{10}H_9O_2$) oder Amyls ($C_{10}H_{11}$). Die Benzoyl- oder Benzyl-Verbindungen enthalten im Vergleich zu den Valeryl- oder Amyl-Verbindungen 4 C mehr und 4 H weniger; sie sieden meistens, dem S. 866 Gesagten entsprechend, um $(4 \times 14,5) + (4 \times 5) = 78°$ höher. Ausser den hierher gehörigen Verbindungen, deren Siedepunkte schon im Vorhergehenden angeführt wurden, zeigt sich diese Regelmässigkeit auch bei der Vergleichung der fol-

genden (das gemischte Aceton *A* ist das bei der Destillation eines Gemisches von essigsaurem und benzoësaurem Alkali, *B* das bei der Destillation von essigsaurem und valeriansaurem Alkali entstehende; Benzylwasserstoff ist identisch mit Toluol, Benzylchlorür mit einfach-gechlortem Toluol):

		beobachteter Siedepunkt
Benzoylwasserstoff .	$C_{14}H_6O_2$	Kopp 179°.
Valerylwasserstoff .	$C_{10}H_{10}O_2$	Kopp 93°; Limpricht 96°; Chancel: gegen 110°.
Benzoylchlorür . .	$C_{14}H_5O_2Cl$	Malaguti 195°; Cahours 196°; Kopp 198°.
Valerylchlorür . . .	$C_{10}H_9O_2Cl$	Béchamp 115 - 120°.
Gem. Aceton *A* . .	$C_{16}H_8O_2$	Friedel 198°.
Gem. Aceton *B* . .	$C_{12}H_{12}O_2$	Williamson 120°.
Benzylwasserstoff .	$C_{14}H_8$	Church 104°; Deville 108°; Gerhardt 114°.
Amylwasserstoff . .	$C_{10}H_{12}$	Frankland 30°.
Benzylchlorür . . .	$C_{14}H_7Cl$	Cannizzaro 175 - 176°.
Amylchlorür . . .	$C_{10}H_{11}Cl$	Balard, Kopp 101°; Pierre, Cahours 102°.

Aber doch zeigt sich auch diese Regelmässigkeit nicht ganz allgemein, wie man sich leicht überzeugt durch Vergleichung der Siedepunkte von Phenylcyanür (Benzonitril $C_{14}H_5N$; Fehling, Kopp 191°; Limpricht 192°) und Butylcyanür (Valeronitril $C_{10}H_9N$; Schlieper 125°; Guckelberger 125 bis 128°), oder der Siedepunkte des Toluidins ($C_{14}H_9N$ Muspratt und Hofmann 198°) und des Amylamins ($C_{10}H_{13}N$ Brazier und Gossleth 93°; Wurtz 95°).

Unter den Gliedern verschiedener Reihen, die in dem Vorhergehenden Erwähnung fanden, findet manchmal nahezu Uebereinstimmung der Siedepunkte statt, und auch hierin kann eine Controle für Siedepunktsbeobachtungen liegen. Wenn z. B. für eine Reihe von Methyläthern verschiedener einbasischer Säuren mit 4 Aeq. Sauerstoff und für die Chlorverbindungen der in denselben Säuren enthaltenen Radicale die Siedepunkte sich so nahe liegend sind, wie dies die folgende Zusammenstellung ausweist:

		beobachteter Siedepunkt
Essigs. Methyl . . .	$C_6H_6O_4$	Andrews 55°; Kp. 56°; Dum. u. Pél. 58°.
Acetylchlorür . . .	$C_4H_3O_2Cl$	Gerhardt 55°; Kopp 55 - 56°.
Propions. Methyl . .	$C_8H_8O_4$	berechnet 74°.
Propionylchlorür .	$C_6H_5O_2Cl$	Béchamp: gegen 80°.
Butters. Methyl . .	$C_{10}H_{10}O_4$	Favre u. Silberm., Delffs 93°; Kp. 95°; Pierre 102°.
Butyrylchlorür . . .	$C_8H_7O_2Cl$	Gerhardt 95°.
Valerians. Methyl .	$C_{12}H_{12}O_4$	Kopp 114 - 115°.
Valerylchlorür . . .	$C_{10}H_9O_2Cl$	Béchamp 115 - 120°.
Benzoës. Methyl . .	$C_{16}H_8O_4$	Dumas u. Péligot, Kopp 199°.
Benzoylchlorür . .	$C_{14}H_5O_2Cl$	Malaguti 195°; Cahours 196°; Kp. 198°.
Toluyls. Methyl . .	$C_{18}H_{10}O_4$	berechnet 209°.
Toluylchlorür . . .	$C_{16}H_7O_2Cl$	Cahours 214 - 216°,

so lässt sich wohl mit Recht erwarten, dass erneute Bestimmungen der Siedepunkte auch für folgende Paare von Substanzen eine grössere Uebereinstimmung ergeben werden:

Pelargons. Methyl .	$C_{20}H_{20}O_4$	berechnet 188⁰.
Pelargonylchlorür .	$C_{18}H_{17}O_2Cl$	Cahours 220⁰.
Nitrobenzoës. Methyl	$C_{16}H_7(NO_4)O_4$	Chancel 279⁰.
Nitrobenzoylchlorür	$C_{14}H_4(NO_4)O_2Cl$	Cahours 265-268⁰.
Cumins. Methyl . .	$C_{22}H_{14}O_4$	berechnet 247⁰.
Cumylchlorür . . .	$C_{20}H_{11}O_2Cl$	Cahours 258-260⁰.
Zimmts. Methyl . .	$C_{20}H_{10}O_4$	E. Kopp 241⁰.
Cinnamylchlorür . .	$C_{18}H_7O_2Cl$	Cahours 262⁰.

Die oben gegebenen Tabellen lassen ersehen, dass der Phenylalkohol, das essig-, önanthyl- und caprylsaure Phenyl um 116⁰ höher sieden, als die entsprechenden Aethylverbindungen (das Phenyl enthält 8 C mehr als das Aethyl; $8 \times 14{,}5 = 116^0$). Nicht für alle correspondirenden Phenyl- und Aethylverbindungen zeigt sich dieselbe Differenz der Siedepunkte, aber sie findet doch noch auch für andere Fälle, als die bereits genannten oder aus den oben bereits besprochenen Regelmässigkeiten leicht ersichtlichen, statt; der Siedepunkt des Phenyljodürs (Scrugham 190⁰) liegt z. B. auch um nahezu 116⁰ höher, als der des Aethyljodürs (Pierre 70⁰; Andrews 71⁰; Frankland 72⁰). Und hier mag auch noch hervorgehoben werden, dass die Siedepunkte des essigsauren Phenyls (Scrugham 188⁰) und des Phenyljodürs (Scrugham 190⁰) sich ebenso nahe kommen, wie die Siedepunkte des essigsauren Aethyls (74⁰) und des Aethyljodürs (70 bis 72⁰), und dass dieselbe Differenz sich zeigt zwischen den Siedepunkten des Phenyljodürs (190⁰) und des Aethyljodürs (70 bis 72⁰), wie zwischen denen des Phenylchlorürs (Scrugham 136⁰) und des Aethylchlorürs (Pierre 11⁰; Thénard 12⁰).

Die Allylverbindungen enthalten 2 C mehr in ihrer Formel, als die entsprechenden Aethylverbindungen. Die Siedepunktsdifferenz $2 \times 14{,}5 = 29^0$ findet sich nicht allein bei den schon oben angeführten Verbindungen (den Alkoholen, den essigsauren, buttersauren, valeriansauren und benzoësauren Verbindungen), sondern auch, wenigstens annähernd, für die cyansauren Verbindungen (cyansaures Aethyl 60⁰ nach Wurtz; cyansaures Allyl 82⁰ nach Cahours und Hofmann), für die Jodverbindungen (Aethyljodür 70⁰ nach Pierre, 72⁰ nach Frankland; Allyljodür 101⁰ nach Berthelot und Luca), für die Aethyläther (gewöhnlicher Aethyläther, $C_8H_{10}O_2$, 34⁰; Allyläthyläther, $C_{10}H_{10}O_2$, 62,5⁰ nach Berthelot und Luca), und selbst für die Aldehyde (gewöhnliches Aldehyd, $C_4H_4O_2$, 20⁰ nach Kopp, 22⁰ nach Liebig und nach Pierre; Acroleïn, $C_6H_4O_2$, gegen 52⁰ nach Redtenbacher). Aber auch bei den correspondirenden Allyl- und Aethylverbindungen ist die Siedepunktsdifferenz nicht durchweg eine constante, wie eine Vergleichung der Siedepunkte des Schwefelcyanäthyls (146⁰ nach Cahours) und des Schwefelcyanallyls (143⁰ nach Dumas und Pelouze, 148⁰ nach Will, 151⁰ nach Kopp) darthut.

Dass bei der Vergleichung der correspondirenden Glieder verschiedener Reihen von Verbindungen nicht ganz allgemein derselben

Zusammensetzungsdifferenz auch dieselbe Siedepunktsdifferenz entspricht, steht im Zusammenhang damit, dass nicht in allen Reihen homologer Substanzen derselben Differenz der Formeln dieselbe Differenz der Siedepunkte zukommt. Für die Reihen der einatomigen Alkohole mit 2 Aeq. Sauerstoff, der einbasischen Säuren mit 4 Aeq. Sauerstoff, der aus beiden Classen von Verbindungen sich bildenden Aetherarten, dann noch für einige andere Reihen homologer Substanzen (vergl. S. 868) scheint der Zusammensetzungsdifferenz x C_2H_2 die Siedepunktsdifferenz x × 19⁰ zu entsprechen, aber es giebt andere Reihen homologer Substanzen, wo derselben Zusammensetzungsdifferenz bestimmt eine andere, grössere oder kleinere, Siedepunktsdifferenz entspricht.

Grösser ist diese Siedepunktsdifferenz z. B. bestimmt bei der Reihe der Kohlenwasserstoffe $C_n H_{n-6}$, wo sie gegen 24⁰ beträgt:

Benzol	$C_{12}H_6$	Kopp 80⁰; Mansfield, Church 81⁰; Faraday, Mitscherlich 86⁰.
Toluol	$C_{14}H_8$	Church 104⁰; Deville 108⁰; Noad 110⁰; Gerhardt 114⁰.
Xylol	$C_{16}H_{10}$	Church 126⁰; Cahours 129⁰.
Cumol	$C_{18}H_{12}$	Abel, Church 148⁰; Gerhardt u. Cahours 151⁰.
Cymol	$C_{20}H_{14}$	Mansfield, Church 171⁰; Gerhardt u. Cahours 175⁰; Kopp 178⁰,

und nahezu ebenso gross scheint sie zu sein bei den isolirten Alkoholradicalen $C_n H_{n+2}$:

$C_{12}H_{14}$: Propyl 68⁰ Williams; Aethyl-Butyl 62⁰ Wurtz.
$C_{14}H_{16}$: Methyl-Caproyl 82⁰ Wurtz; Aethyl-Amyl 88⁰ Wurtz.
$C_{16}H_{18}$: Butyl 106⁰ Wurtz, 108⁰ Kolbe, 109⁰ Kopp.
$C_{18}H_{20}$: Butyl-Amyl 132⁰ Wurtz.
$C_{20}H_{22}$: Amyl 155⁰ Frankland, 158⁰ Wurtz; Butyl-Caproyl 155⁰ Wurtz.
$C_{24}H_{26}$: Caproyl Brazier u. Gossleth, Williams 202⁰.

Grösser als 19⁰ ist die der Zusammensetzung C_2H_2 entsprechende Siedepunktsdifferenz auch bei den Acetonen und den Aldehyden $C_n H_n O_2$; doch sind für mehrere Glieder dieser Reihen die Siedepunkte nur sehr unsicher bekannt. Genauer festgestellt scheinen zu sein die Siedepunkte der Acetone:

Diff.				Diff.
	$C_6H_6O_2$	Aceton . .	Liebig, Dumas, Kopp 56⁰	
2 C_2H_2	$C_{10}H_{10}O_2$	Propion . .	Limpricht u. Uslar 110⁰; Friedel 111	2 × 22
2 C_2H_2	$C_{14}H_{14}O_2$	Butyron . .	Chancel: etwa 144⁰; Friedel: etwa 145	2 × 22
6 C_2H_2	$C_{26}H_{26}O_2$	Oenanthylon	Uslar u. Seekamp 264	6 × 20

Für die s. g. einfachen und gemischten Aether $C_n H_{n+2} O_2$ ist gleichfalls jene Siedepunktsdifferenz grösser als 19⁰; doch sind auch für diese Reihe die Siedepunkte nur weniger Glieder mit Sicherheit bekannt. Die vorliegenden Angaben, auf deren einzelne später noch Bezug genommen wird, sind:

$C_4H_6O_2$: Methyläther Berthelot — 21⁰.
$C_6H_8O_2$: Methyläthyläther Williamson 11⁰.
$C_8H_{10}O_2$: Aethyläther Dumas u. Boullay, Kopp 34⁰; Andrews, Delffs 35⁰.
$C_{12}H_{14}O_2$: Methylamyläther Williamson 72⁰; Aethylbutyläther Wurtz 78-80⁰.
$C_{14}H_{16}O_2$: Aethylamyläther Williamson 112⁰; Guthrie 111-113⁰.
$C_{16}H_{18}O_2$: Butyläther Wurtz 100-104⁰?
$C_{20}H_{22}O_2$: Amyläther: Gaultier 170⁰; Wurtz 170-175⁰; Rieckher 175-183⁰.

Für die Chlor-, Brom- und Jodverbindungen der Alkoholradicale $C_n H_{n+1}$ ist die der Zusammensetzungsdifferenz $C_2 H_2$ entsprechende Siedepunktsdifferenz noch grösser, gegen 30° betragend; mit einiger Sicherheit bekannt sind die Siedepunkte der Methyl-, Aethyl-, Butyl- und Amylverbindungen:

Diff.				Diff.
$C_2 H_2$	$C_2 H_3 Cl$	Berthelot	− 20°	31
$2\ C_2 H_2$	$C_4 H_5 Cl$	Pierre	+ 11°	2 × 31
$C_2 H_2$	$C_8 H_9 Cl$	Wurtz (70 - 75)	73°	29
	$C_{10} H_{11} Cl$	Pierre, Cahours	102°	
$C_2 H_2$	$C_2 H_3 Br$	Pierre	13°	28
$2\ C_2 H_2$	$C_4 H_5 Br$	Pierre	41°	2 × 24
$C_2 H_2$	$C_8 H_9 Br$	Wurtz	89°	30
	$C_{10} H_{11} Br$	Pierre	119°	
$C_2 H_2$	$C_2 H_3 I$	Andrews 42°; Pierre	44°	27
$2\ C_2 H_2$	$C_4 H_5 I$	Pierre 70°; Andrews 71°; Frankland	72°	2 × 25
$C_2 H_2$	$C_8 H_9 I$	Wurtz	121°	28
	$C_{10} H_{11} I$	Frankland 146°; Kopp 148°; Grimm	149°	

Grösser als 19° ist die der Zusammensetzungsdifferenz $C_2 H_2$ entsprechende Siedepunktsdifferenz auch bei den Schwefelverbindungen $(C_n H_{n+1})_2 S_2$:

Diff.				Diff.
$2\ C_2 H_2$	$C_4 H_6 S_2$	Regnault	41°	2 × 25
$6\ C_2 H_2$	$C_8 H_{10} S_2$	Pierre	91	6 × 21
	$C_{20} H_{22} S_2$	Balard	216	

und bei den Mercaptanen $(C_n H_{n+1}) H O_2$:

$2\ C_2 H_2$	$C_4 H_6 S_2$	Liebig	36°	2 × 26
$C_2 H_2$	$C_8 H_{10} S_2$	Humann	88	29 - 32
	$C_{10} H_{12} S_2$	Krutzsch 117°; Kopp	120	

Kleiner als 19° ist hingegen diese Siedepunktsdifferenz bei den wasserfreien Säuren (Anhydriden) $C_n H_{n-2} O_6$:

Diff.		Wasserfreie		Diff.
$2\ C_2 H_2$	$C_8 H_6 O_6$	Essigsäure	Gerhardt, Kopp 138°	2 × 13,5
$2\ C_2 H_2$	$C_{12} H_{10} O_6$	Propionsäure	Limpricht u. Uslar 165	2 × 12,5
$2\ C_2 H_2$	$C_{16} H_{14} O_6$	Buttersäure	Gerhardt etwa 190	2 × 12,5
$6\ C_2 H_2$	$C_{20} H_{18} O_6$	Valeriansäure	Chiozza etwa 215	6 × 12,5
	$C_{32} H_{30} O_6$	Caprylsäure	Chiozza gegen 290	

Bei den Aethern der mit der Oxalsäure homologen Säuren $C_n H_{n-2} O_8$ scheint die der Zusammensetzungsdifferenz $C_2 H_2$ entsprechende Siedepunktsdifferenz = 14° etwa zu sein; doch ist diese Zahl etwas unsicher, sofern hier für isomere Aetherarten theilweise ziemlich verschie-

dene Siedepunkte beobachtet wurden. Mit diesen Aethern sind isomer oder sich doch in Eine Reihe stellend diejenigen, welche sich von den Glycolen $C_n H_{n+2} O_4$ durch Einwirkung von 2 Aeq. einer Säure $C_n H_n O_4$ ableiten. Alle diese ätherartigen Körper von der Formel $C_n H_{n-2} O_8$ betreffenden Siedepunktsangaben sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

$C_8 H_6 O_8$	Oxals. Methyl	Dum. u. Pél. 161°; Delffs 164°.
$C_{12} H_{10} O_8$	Oxals. Aethyl	Kopp 185°; Delffs 186°.
	Bernsteins. Methyl	Fehling 198°.
	Zweif.-essigs. Aethylglycol	Wurtz 186-187°.
$C_{14} H_{12} O_8$	Zweif.-essigs. Propylglycol	Wurtz 186°.
$C_{16} H_{14} O_8$	Bernsteins. Aethyl	d'Arcet, Fehling 214°; Kopp 217°.
	Zweif.-essigs. Butylglycol .	Wurtz: gegen 200°.
$C_{18} H_{16} O_8$	Zweif.-essigs. Amylglycol .	Wurtz: über 200°.
$C_{20} H_{18} O_8$	Zweif.-butters. Aethylglycol	Wurtz 239-241°.
$C_{24} H_{22} O_8$	Korks. Aethyl	Laurent 260°.
	Oxals. Amyl	Cahours 260°; Balard 262°.
	Fetts. Methyl	Carlet 285°.
$C_{28} H_{26} O_8$	Fetts. Aethyl	Carlet 308°.

Bestimmt ist auch noch in folgenden Reihen diese Siedepunktsdifferenz kleiner als 19°: bei den kohlensauren, den Schwefelcyan- und den borsauren Verbindungen der Alkoholradicale $C_n H_{n+1}$, sowie bei den Bromverbindungen der zweiatomigen Radicale $C_n H_n$:

Diff.			Diff.
$4\ C_2 H_2$	$C_{10} H_{10} O_6$	Ettling, Cahours . . . . 125°	4×16
$2\ C_2 H_2$	$C_{18} H_{18} O_6$	Wurtz 190	2×18
	$C_{22} H_{22} O_6$	Medlock 224°; Bruce 226	
$C_2 H_2$	$C_4 H_3 NS_2$	Pierre 133°; Cahours 132	14
$3\ C_2 H_2$	$C_6 H_5 NS_2$	Cahours 146	3×17
	$C_{12} H_{11} NS_2$	Henry 195-210°; Medlock 197	
$3\ C_2 H_2$	$3\ C_2 H_3 O, BO_3$	Ebelmen u. Bouquet 72	3×16
$9\ C_2 H_2$	$3\ C_4 H_5 O, BO_3$	Ebelm. u. Bouquet 119°; Bowman 121	9×17
	$3\ C_{10} H_{11} O, BO_3$	Ebelmen u. Bouquet 270-275	
$C_2 H_2$	$C_4 H_4 Br_2$	Regnault 129°; Pierre 133°; Cahours 130	15
$C_2 H_2$	$C_6 H_6 Br_2$	Reynolds 143°; Cahours 145	15
	$C_8 H_8 Br_2$	Wurtz: um 158°; Cahours 160	

Es lässt sich nicht bezweifeln, dass in verschiedenen Reihen homologer Verbindungen die derselben Zusammensetzungsdifferenz $x\, C_2 H_2$ entsprechende Siedepunktsdifferenz ungleich gross, häufig $= x \times 19°$, manchmal aber grösser und manchmal kleiner, sein kann. Was die Ungleichheiten dieser Siedepunktsdifferenzen betrifft, so werden dieselben sich wohl einem allgemeiner gültigen Gesetze unterordnen, wenn es gelingt, die Siedepunkte auch unter anderm Druck, als dem gewöhnlichen Luftdruck, zu bestimmen. Es ist nämlich keineswegs anzunehmen, dass zwei Substanzen unter jedem beliebigen Druck dieselbe Differenz der Siedepunkte zeigen. Seien die Siedepunkte zweier Flüssigkeiten bei gewöhnlichem Luftdruck S und S_1, bei einem anderen s und s_1, so würde die Annahme, es sei $S - S_1 = s - s_1$, auch die Folgerung einschliessen, es sei $S - s = S_1 - s_1$, d. h. es ändere sich

der Siedepunkt bei beiden Flüssigkeiten für gleiche Aenderung des Druckes um genau gleichviel. Dieses letztere, das s. g. Dalton'sche Gesetz, ist aber keineswegs richtig (vergl. Dampf), und man kann mit Grund sagen, dass die homologen Substanzen, welche für die Zusammensetzungsdifferenz C_2H_2 unter dem gewöhnlichen Luftdruck die sonst gewöhnlichste Siedepunktsdifferenz 19° nicht ergeben, sie unter einem andern Druck allerdings ergeben würden. Freilich fehlen noch ausreichende Anhaltspunkte zur Bestimmung, wie sich überhaupt die Siedepunktsdifferenzen mit dem Druck ändern. Aber wie erheblich solche Aenderungen sein können, geht z. B. daraus hervor, dass nach dem, was über die Spannkräfte der Alkohol- und der Aetherdämpfe bei verschiedenen Temperaturen bekannt ist, die Differenz der Siedepunkte dieser beiden Substanzen, die unter gewöhnlichem Luftdruck nahezu 44° beträgt, unter dem Druck einer halben Atmosphäre über 45°, unter dem Druck von 3 Atmosphären aber unter 40° betragen würde.

Im Allgemeinen lässt sich nach den jetzt vorliegenden Beobachtungen aussprechen, dass bei homologen Verbindungen, welche derselben Reihe angehören, die Differenzen der Siedepunkte den Differenzen der Formeln proportional sind (nur wo die Glieder einer Reihe schwieriger rein darzustellen sind, oder bei sehr hoch siedenden Substanzen, wo die bis jetzt vorliegenden Beobachtungen meistens unsicher sind, hat diese Regelmässigkeit nicht Bestätigung gefunden), und dass die der Zusammensetzungsdifferenz C_2H_2 entsprechende Siedepunktsdifferenz in vielen Reihen gleich gross, und zwar = 19°, ist, für manche Reihen sich aber grösser, für manche kleiner ergiebt.

Ganz vereinzelt stehen wenige Fälle da, dass in einer Reihe homologer Substanzen die höheren Glieder bei tieferen Temperaturen sieden, als die niedrigeren. Ein solcher Fall zeigt sich nach Wurtz bei den Glycolen; seinen Bestimmungen zufolge siedet:

Aethylglycol	$C_4H_6O_4$	bei 197-197,5°
Propylglycol	$C_6H_8O_4$	„ 188-189°
Butylglycol	$C_8H_{10}O_4$	„ 183-184°
Amylglycol	$C_{10}H_{12}O_4$	„ 177°

Die Aetherarten, welche aus der Verbindung dieser Glycole mit Säuren $C_nH_nO_4$ hervorgehen, zeigen hingegen bei steigendem Gehalt an Kohlenstoffatomen steigende Siedepunkte (vergl. S. 874). — Für das cyansaure Methyl, $C_{12}H_9N_3O_6$, beobachtete Wurtz den Siedepunkt 274°, für das cyansaure Aethyl, $C_{18}H_{15}N_3O_6$, den niedrigeren Siedepunkt 253°.

Isomere Verbindungen haben denselben Siedepunkt, wenn sie demselben Typus angehören, und zugleich denselben chemischen Charakter besitzen. Dieses scheint hervorzugehen aus den Siedepunkten, wie sie für isomere Aether $C_nH_nO_4$ (S. 866), für Aether $C_nH_{n-8}O_4$ und $C_nH_{n-10}O_4$ (S. 867), für s. g. einfache und gemischte Radicale C_nH_{n+2} (S. 872) beobachtet sind. Auch für isomere Aether $C_nH_{n+2}O_2$ sind mindestens sehr nahe kommende Siedepunkte beobachtet (vergl. S. 872). Für die isomeren Aether $C_nH_{n-2}O_8$ haben die jetzt vorliegenden Beobachtungen (S. 874) manchmal übereinstimmende, manchmal etwas

differirende Siedepunkte ergeben. Bis jetzt liegt kein genügender Grund vor, isomeren Verbindungen von demselben Typus und gleichem chemischem Charakter verschiedene Siedepunkte beizulegen. Manchmal kann es schwierig sein, die Identität des Siedepunktes für zwei solche Verbindungen, eine Aethyl- und eine damit isomere Methylätherart z. B., experimentell nachzuweisen; die Methylverbindungen haben im Allgemeinen eine solche Neigung, stossweise und bei abnorm erhöhtem Siedepunkt zu sieden, dass sich ruhiges Sieden und die Beobachtung des richtigen Siedepunktes für sie manchmal kaum erlangen lässt.

Isomere Verbindungen, welche zwar demselben Typus angehören, aber verschiedenen chemischen Charakter besitzen, haben verschiedene Siedepunkte. Dies zeigt u. a. eine Vergleichung der Säuren und der Aether $C_n H_n O_4$ (S. 865 f.), der Säuren und der Aether $C_n H_{n-2} O_4$, $C_n H_{n-8} O_4$ oder $C_n H_{n-10} O_4$ (S. 867), der Alkohole und der Aether $C_n H_{n+2} O_2$ (S. 865 und 872) der Mercaptane und der mit ihnen isomeren Schwefelverbindungen $C_n H_{n+2} S_2$ (S. 873).

Isomere Verbindungen, welche verschiedenen Typen angehören, haben verschiedene Siedepunkte. Der Allylalkohol, $C_6 H_6 O_2$, siedet nach Cahours und Hofmann bei 103° (S. 867 berechnete sich dieser Siedepunkt zu 107°), das isomere Aceton, $C_6 H_6 O_2$, nach Liebig, Dumas, Kopp bei 56°.

Für die beiden letzteren Fälle kann die Bestimmung, bei welcher Temperatur ein Körper siedet und mit welchen anderen Substanzen er sich bezüglich der Siedepunkte in Eine Reihe zusammenstellt, allerdings als Hülfsmittel dienen, den Charakter jenes Körpers, den Typus, auf welchen er zu beziehen ist, und die Reihe homologer Substanzen, in die er gehört, erkennen zu lassen. Die eben erwähnten Beispiele, dass isomere Substanzen aus verschiedenen Reihen verschiedene Siedepunkte besitzen, geben auch hierfür Beispiele und Belege ab. Der Siedepunkt der s. g. Nelkensäure (Brüning 248°, Williams 251°) zeigt, dass, wenn auch dieser Substanz die Formel $C_{20} H_{12} O_4$ zukommt, sie doch keineswegs eine mit der Benzoësäure $C_{14} H_6 O_4$ (Siedepunkt beobachtet von Kopp 250°, berechnet S. 867 zu 253°) homologe Säure sein kann; dieses Resultat wäre aus den Siedepunkten beider Substanzen mit grösster Wahrscheinlichkeit abzuleiten, wäre auch nicht die mit der s. g. Nelkensäure isomere und mit der Benzoësäure wirklich homologe Cuminsäure bekannt; andererseits macht es auch die Betrachtung der Siedepunkte der s. g. Nelkensäure und des Salicylwasserstoffs $C_{14} H_6 O_4$ (letzterer siedet nach Piria bei 196°) wahrscheinlich, dass beide Substanzen homolog sind (der Zusammensetzungsdifferenz $C_6 H_6 = 3\, C_2 H_2$ entspricht bei ihnen die Siedepunktsdifferenz $250 - 196 = 54 = 3 \times 18^0$).

Auch bei polymeren Verbindungen sind die Siedepunkte verschieden und können sie dazu dienen, die einer Substanz beizulegende Formel feststellen zu helfen.

Unter den isomeren Verbindungen im engern Sinne des Wortes haben Säuren und Aether (von der gemeinsamen Formel $C_n H_n O_4$ z. B.) oder Alkohole und Aether (von der gemeinsamen Formel $C_n H_{n+2} O_2$ z. B.) ihrem ganzen Verhalten nach einen verschiedenen chemischen Charakter. Weniger tritt die Verschiedenheit des chemischen Charakters hervor bei den verschiedenen flüchtigen Basen, und erst seit den letzten zehn Jahren unterscheidet man unter den von dem Ammoniak

sich ableitenden Basen die Amid-, die Imid- und die Nitrilbasen. Die Gemeinsamkeit des basischen Charakters liess oft diese Körper auch bezüglich ihrer Siedepunkte geradezu, und ohne Beachtung der verschiedenen Classen in die sie gehören können, mit einander vergleichen. Eine Vergleichung bezüglich der Siedepunkte ist indessen auch hier nur für Basen, die in eine und dieselbe der oben erwähnten Classen gehören, zulässig. Dieselbe Formel $C_{10}H_{13}N$ kommt dem Amylamin, dem Propyläthylamin und dem Methyldiäthylamin zu, aber unter diesen Basen ist nur die erste bezüglich des Siedepunktes mit dem Methylamin oder Aethylamin als homologe Base zu vergleichen, und jene drei isomeren Basen haben auch verschiedene Siedepunkte, ebenso wie der Aethylalkohol und der isomere Methyläther, beide $C_4H_6O_2$, verschiedene Siedepunkte haben. Für das Methylpropylamin und das Diäthylamin, zwei isomere Basen von gleichem chemischem Charakter (beide Imidbasen), ist aber derselbe Siedepunkt zu erwarten, ebenso wie für die isomeren Aether von gleichem chemischem Charakter, das propionsaure Methyl und das essigsaure Aethyl.

Homologe Basen von der allgemeinen Formel $C_nH_{n-5}N$ scheinen bei einer Differenz der Formeln um $x\,C_2H_2$ wenigstens nahezu eine Differenz der Siedepunkte um $x \times 19^0$ zu ergeben; es kommen die dieser Regelmässigkeit entsprechenden (in den folgenden Tabellen als angenommen aufgeführten) Siedetemperaturen den wirklich beobachteten ziemlich nahe. So für folgende Amidbasen:

		angenommener	beobachteter Siedepunkt
$C_{12}H_7N$	Anilin	179^0	Hofmann 182^0; Kopp 185^0.
$C_{14}H_9N$	Toluidin	198	Muspratt u. Hofmann 198^0.
$C_{16}H_{11}N$	Xylidin	217	Church 213-214^0.
$C_{18}H_{13}N$	Cumidin	236	Nicholson 225^0.
$C_{20}H_{15}N$	Cymidin	255	Barlow: um 250^0.

Für die Imidbasen:

		angenommener	beobachteter Siedepunkt
$C_{14}H_9N$	Methylanilin . . .	185^0	Hofmann 192^0.
$C_{16}H_{11}N$	Aethylanilin . . .	204	Hofmann 204^0.
$C_{18}H_{13}N$	Aethyltoluidin . .	223	Morley u. Abel 217^0
$C_{20}H_{15}N$		242	
$C_{22}H_{17}N$	Amylanilin	261	Hofmann 258^0.

Für die Nitrilbasen:

		angenommener	beobachteter Siedepunkt
$C_{10}H_5N$	Pyridin	115^0	Anderson 115^0.
$C_{12}H_7N$	Picolin	134	Anderson 135^0.
$C_{14}H_9N$	Lutidin	153	Anderson 154^0; Williams 160-165^0.
$C_{16}H_{11}N$	Collidin	172	Anderson 179^0; Williams 179-182^0.
$C_{18}H_{13}N$		191	
$C_{20}H_{15}N$	Diäthylanilin . . .	210	Hofmann $213{,}5^0$.
$C_{22}H_{17}N$	Diäthyltoluidin . .	229	Morley u. Abel 229^0.
$C_{24}H_{19}N$		248	
$C_{26}H_{21}N$	Aethylamylanilin .	267	Hofmann 262^0.

Die isomeren, aber verschiedenen Classen zugehörigen Basen $C_n H_{n-5} N$ haben verschiedene Siedepunkte. Der Unterschied in den Siedepunkten ist zwar nicht beträchtlich für die isomeren Amid- und Imidbasen, aber gross genug für die Basen dieser Classen und die isomeren Nitrilbasen, um zu der letztern Classe gehörige Basen hier mit Bestimmtheit erkennen zu lassen. — Für das Dimethylanilin ist derselbe Siedepunkt zu erwarten, wie für das isomere gleichfalls den Nitrilbasen zugehörige Collidin.

Die S. 866 f. besprochene Regelmässigkeit, dass bei gewissen Classen von Alkoholen, Säuren und Aetherarten einem Mehr- oder Mindergehalt an x Aeq. Kohlenstoff ein Höher- oder Tieferliegen des Siedepunktes um x $\times$ 14,5^0 entspricht, findet sich im Allgemeinen bei der Vergleichung von Amidbasen oder Imidbasen nicht wieder, wohl aber stimmen die Siedepunkte einer grösseren Zahl von Nitrilbasen, wie sie sich aus den (angenommenen) Siedepunkten der letzten Tabelle hiernach berechnen, mit den beobachteten ziemlich nahe überein; so für:

		berechneter	beobachteter Siedepunkt
$C_{12}H_{13}N$	Methylpiperidin . .	104^0	Cahours 117^0.
$C_{14}H_{15}N$	Aethylpiperidin . .	123	Cahours 128^0.
$C_{20}H_{21}N$	Amylpiperidin . .	180	Cahours 186^0.
$C_{16}H_{19}N$	Methyläthylamylamin	132	Hofmann 135^0.
$C_{18}H_{21}N$	Diäthylamylamin .	151	Hofmann 154^0.
$C_{30}H_{33}N$	Triamylamin . . .	265	Hofmann 257^0.

In diesen beiden letzteren Reihen scheint somit der Zusammensetzungsdifferenz C_2H_2 auch, mindestens nahezu, die Siedepunktsdifferenz 19^0 zu entsprechen; damit stimmt allerdings nicht überein, dass Winkles den Siedepunkt des in die letzte Reihe gehörigen Trimethylamins C_6H_9N zu 4 bis 5^0 angiebt.

Die allgemeine Formel $C_n H_{n+3} N$ kommt flüchtigen Basen der drei Classen zu. Was bezüglich der Siedepunkte der Nitrilbasen bekannt ist, wurde oben angegeben. Für die Imidbasen ergiebt Hofmann's Bestimmung der Siedepunkte des Diäthylamins $C_8H_{11}N$ zu 57^0 und des Diamylamins $C_{20}H_{23}N$ zu etwa 170^0 auch die Siedepunktsdifferenz für die Zusammensetzungsdifferenz C_2H_2 zu 19^0 (170 — 57 = 6 $\times$ 19). Für Amidbasen $C_n H_{n+3} N$ ist diese Siedepunktsdifferenz grösser; die in der folgenden Tabelle angenommenen Siedepunkte entsprechen der Voraussetzung, dieselbe sei = 25^0:

		angenommener	beobachteter Siedepunkt
C_2H_5N	Methylamin . . .	— 6^0	Wurtz: ungefähr 0^0.
C_4H_7N	Aethylamin . . .	+ 19	Wurtz 19^0.
C_6H_9N		44	
$C_8H_{11}N$	Butylamin	69	Wurtz 69-70^0.
$C_{10}H_{13}N$	Amylamin	94	Brazier u. Gossleth 93^0; Wurtz 95^0.
$C_{12}H_{15}N$		119	
$C_{14}H_{17}N$		144	
$C_{16}H_{19}N$	Caprylamin . . .	169	Squire 164^0; Cahours 172-175^0.

Für die Basen $C_n H_{n+3} N$ scheint es nicht, dass sich die isomeren Imid- und Nitrilbasen durch die Siedepunkte unterscheiden lassen, aber die Siedepunkte der Amidbasen sind von denen der isomeren Basen der beiden ersteren Classen sehr verschieden.

Regelmässige Beziehungen zwischen den Siedepunkten und den Formeln flüchtiger organischer Verbindungen finden nach dem, was hier zusammengestellt wurde, mit Bestimmtheit statt; dass sie stattfinden, wird dadurch nicht in Frage gestellt, dass sie nicht ganz allgemein sich in derselben Weise zeigen. Letzteres wäre der Fall, wenn in allen homologen Reihen die der Zusammensetzungsdifferenz $C_2 H_2$ entsprechende Siedepunktsdifferenz gleich gross wäre, wenn sich überhaupt bei der Vergleichung zweier correspondirenden Paare von Verbindungen für dieselbe Zusammensetzungsdifferenz dieselbe Siedepunktsdifferenz ergäbe. Dass die Siedepunktsregelmässigkeiten sich nicht so allgemein und in so einfacher Weise zeigen, erschwert wohl ihre Erkenntniss und ihre Benutzung, die Formeln von Verbindungen festzustellen, hebt aber beides nicht auf, ebenso wenig als z. B. der Zusammenhang zwischen chemischer Zusammensetzung und Krystallform zu läugnen ist, weil er sich nicht immer in der einfachsten Weise zeigt, oder die Benutzung der Krystallform von Verbindungen zur Feststellung der den letztern beizulegenden Formeln deshalb in Frage zu stellen ist, weil auch Verbindungen von ganz ungleicher atomistischer Constitution gleiche Krystallform, und andererseits Verbindungen von analoger Constitution, die sogar s. g. isomorphe Elemente oder Bestandtheile enthalten, ganz ungleiche Krystallform besitzen können.

Siedepunktsregelmässigkeiten sind namentlich für organische Verbindungen nachgewiesen, da gerade unter diesen Verbindungen sehr viele schon bei verhältnissmässig niedrigeren Temperaturen flüchtig sind und eine Bestimmung des Siedepunktes zulassen. Der Natur der Sache nach ist aber das Statthaben solcher Regelmässigkeiten nicht auf die organische Chemie beschränkt. Doch sind für unorganische Verbindungen noch keine umfassenderen Regelmässigkeiten nachgewiesen. Bromarsen $AsBr_3$ (Siedepunkt 220⁰) und Chlorarsen $As Cl_3$ (133⁰) zeigen nahezu dieselbe Siedepunktsdifferenz wie Phosphoroxybromid $PO_2 Br_3$ (195⁰) und Phosphoroxychlorid $PO_2 Cl_3$ (110⁰), und auch nahezu dieselbe, wie die gleiche Differenz der Formeln ergebenden organischen Verbindungen Bromoform $C_2 H Br_3$ (152⁰) und Chloroform $C_2 H Cl_3$ (62⁰); hier ist das Eintreten von 3 Br an die Stelle von 3 Cl von einer Siedepunktserhöhung um 85⁰ bis 90⁰ $= 3 \times 28$ bis 3×30^0 begleitet. Aber keineswegs entspricht dem Eintreten von x Br an die Stelle von x Cl stets eine Erhöhung des Siedepunktes um etwa $x \times 28$ bis $x \times 30^0$; wenn auch die früher vorliegenden Beobachtungen eine so einfache Regelmässigkeit wahrscheinlich sein liessen und die Hoffnung gerechtfertigt erschien, die Kenntniss der Differenz der Siedepunkte entsprechender Brom- und Chlorverbindungen könne darauf schliessen lassen, wieviel Aequivalente Brom in der einen an der Stelle von Chlor in der andern enthalten sind, so hat doch die spätere Bekanntschaft mit einer viel grössern Zahl entsprechender Brom- und Chlorverbindungen und den Siedepunkten derselben dargethan, dass eine so einfache Regelmässigkeit nicht existirt und ein solcher Anhaltspunkt, die wahren Formeln erkennen zu lassen, nicht gegeben ist.

Siedepunkt von Mischungen und Lösungen. — Werden Flüssigkeiten, welche sich nur mechanisch mengen, erhitzt, so geräth die bei niedrigerer Temperatur siedende, wenn sie auf der schwerer flüchtigen schwimmt (z. B. Wasser über Quecksilber), bei derselben Temperatur ins Sieden, bei welcher sie für sich siedet; befindet sich die flüchtigere Flüssigkeit unter der schwerer flüchtigen (Schwefelkohlenstoff unter Wasser, Wasser unter Terpentinöl), so wird, abgesehen von der durch den Druck der oberen Schicht etwas erhöhten Siedetemperatur, das Kochen der unteren leicht ein stossweises mit abnorm erhöhtem Siedepunkt, und die durch die obere Schicht entweichenden Dämpfe der unteren Substanz zeigen, da von ihrer Wärme etwas zur Bildung von Dampf der oberen zu durchstreichenden Flüssigkeit verwendet wird, eine etwas niedrigere Temperatur als die des wahren Siedepunktes der unteren Flüssigkeit ist (Schwefelkohlenstoff, der für sich bei 46 bis 47⁰ siedet, zeigte z. B., unter Wasser siedend, die Temperatur 47⁰, und die Temperatur der entweichenden Dämpfe betrug 43,5⁰; Wasser zeigte, unter Terpentinöl siedend, 102⁰, der Dampf 94,5⁰). — Wenn aber zwei Flüssigkeiten, oder ein fester Körper und eine Flüssigkeit zu einem homogenen Ganzen vereinigt sind, so ist im Allgemeinen der Siedepunkt der Mischung oder Lösung ein anderer, als der der beiden Flüssigkeiten oder des Lösungsmittels.

Bei solchen Mischungen oder Lösungen ist — den Fall abgerechnet, dass zwei mit einander gemischte Flüssigkeiten ganz gleiche Siedepunkte besässen — die Temperatur, bei welcher sie sieden, keine constante, sondern das vorzugsweise oder alleinige Verdampfen des flüchtigeren Bestandtheils lässt den Siedepunkt steigen, bis der Rückstand eine Zusammensetzung angenommen hat, bei welcher er (nach vollständiger Verdampfung des flüchtigen Bestandtheils) überhaupt nicht, oder (wie bei dem Einkochen von Salpeter- oder Salzsäure) als Ganzes verdampft, oder wo doch (wie bei dem weiteren Einkochen einer bereits gesättigten Salzlösung) die Zusammensetzung der Flüssigkeit sich nicht mehr ändern kann. Der Siedepunkt von Mischungen oder Lösungen ist somit nicht etwas so Constantes, wie er es im Allgemeinen bei reinen chemischen Verbindungen ist; er giebt bei den ersteren meistens nur die Temperatur an, bei welcher das Sieden beginnt. Wo man aus dem Siedepunkt einer Mischung auf das Zusammensetzungsverhältniss derselben schliessen will, kann ein längeres Festhalten des Siedepunktes die Beobachtung desselben sicherer machen und deshalb nützlich sein; dieses lässt sich manchmal in der Art erreichen, dass man in einem über dem Siedegefässe angebrachten Abkühlungsapparat das sich Verflüchtigende verdichtet und stets wieder zu der Flüssigkeit im Siedegefäss zurückfliessen lässt.

Unter dem Siedepunkt von Mischungen oder Lösungen versteht man immer die Temperatur, welche ein in die Flüssigkeit selbst eingetauchtes Thermometer anzeigt. Die Temperatur des Dampfes aus solchen Flüssigkeiten ist im Allgemeinen eine andere, oft erheblich viel niedrigere, nämlich die Temperatur, bei welcher das Verdampfende selbst siedet, und lässt somit, wenn sie bei einer Destillation beobachtet wird, auf die Zusammensetzung des Destillats schliessen. Der aus einer siedenden Salzlösung, z. B. selbst aus bei 150⁰ und darüber siedender Chlorcalciumlösung aufsteigende Dampf von reinem Wasser zeigt die Temperatur des siedenden reinen Wassers, 100⁰.

Die Angaben verschiedener Beobachter für die Siedepunkte von Mischungen oder Lösungen stimmen oft nur wenig überein; schon die Schnelligkeit, mit welcher eine Mischung von bekannter Zusammensetzung bis zum Sieden erhitzt wird, kann merklichen Einfluss auf den dann sich zeigenden Siedepunkt haben, sofern bei langsamerem Erhitzen eine grössere Menge des flüchtigeren Bestandtheils schon vor dem Beginne des Siedens abdunstet, als bei rascherem.

Der Siedepunkt einer Flüssigkeit wird im Allgemeinen durch Beimischung einer flüchtigeren Flüssigkeit erniedrigt, durch Beimischung einer weniger flüchtigen erhöht. So liegen die Siedepunkte der Mischungen von Alkohol und Aether oder von Wasser und Weingeist zwischen denen der Bestandtheile. Es wird z. B. nach Gröning's Versuchen angegeben der Siedepunkt *S* von wässerigem Weingeist, welcher in 100 Thln. *P* Thle. Alkohol enthält:

P	*S*	*P*	*S*	*P*	*S*	*P*	*S*	*P*	*S*
5	96,3°	25	87,5°	45	83,4°	65	81,5°	85	79,4°
10	92,9	30	86,2	50	83,1	70	80,9	90	79,0
15	91,0	35	85,0	55	82,2	75	80,3	95	78,4
20	89,1	40	84,1	60	81,9	80	79,7		

In neuerer Zeit sind die Siedepunkte von wässerigem Weingeist wiederholt untersucht worden, um als Anhaltspunkte zur Ermittelung des Alkoholgehaltes solcher Flüssigkeiten zu dienen. Nach Pohl zeigt ein mit der Kugel in wässerigem Weingeist, der in 100 Thln. *P* Thle. Alkohol enthält, befindliches Thermometer nach dem Eintritt des Siedens während mehrerer Secunden constant[1]) bei 760mm Barometerstand den Siedepunkt *S*:

P	*S*	*P*	*S*	*P*	*S*	*P*	*S*
1	98,79°	4	95,90°	7	93,43°	10	91,40°
2	97,82	5	95,02	8	92,70	11	90,83
3	96,85	6	94,21	9	92,03	12	90,27

Einem bestimmten Mischungsverhältniss entspricht manchmal ein höherer Siedepunkt, als jeder der Bestandtheile hat, und dann verdampft vorzugsweise der überschüssige Bestandtheil, bis der Rückstand nach jenem Verhältniss zusammengesetzt ist, und nun als Ganzes verdampft. So entweicht bei dem Kochen von schwacher wässeriger Salpetersäure vorzugsweise Wasser, bei dem Kochen von starker Salpetersäure hingegen vorzugsweise stärkere Säure, bis der Rückstand das specif. Gewicht 1,41 hat und

[1]) Bei dem Eintritt des Siedens zeigt das Thermometer ganz kurze Zeit eine bestimmte Temperatur, steigt dann langsam ein wenig (in Folge der Erwärmung des Quecksilberfadens in der Thermometerröhre durch die aufsteigenden Dämpfe) und nimmt nun für mehrere Secunden einen constanten Stand an; letzterer ist unter den obigen Angaben gemeint.

nahezu auf 57 Thle. wasserfrei gedachte Salpetersäure 43 Thle. Wasser enthält; diese rückständige Flüssigkeit zeigt nun den constanten Siedepunkt 121° und destillirt ohne Aenderung der Zusammensetzung. So entweicht (unter gewöhnlichem Luftdruck, ungefähr 760mm Quecksilberhöhe entsprechend) bei dem Kochen von schwacher wässeriger Salzsäure vorzugsweise Wasser, bei dem Kochen von starker Salzsäure vorzugsweise Chlorwasserstoff, und in beiden Fällen bleibt zuletzt ein Rückstand, welcher nahezu 20 Thle. Chlorwasserstoff auf 80 Thle. Wasser enthält, constant bei 110° siedet und unverändert überdestillirt.

Die constanten Siedepunkte, welche diese Rückstände zeigen, lassen viele Chemiker die letzteren als Verbindungen nach bestimmten Verhältnissen betrachten, die Salpetersäure mit dem constanten Siedepunkte 121° als $NO_5 + 4 HO$ (sollte 60,0 Proc.) oder $NO_5 + 5 HO$ (sollte 54,6 Proc. wasserfrei gedachter Salpetersäure enthalten), die Salzsäure mit dem constanten Siedepunkt 110° als $ClH + 16 HO$ (einem Gehalt an 20,2 Proc. Chlorwasserstoff entsprechend). Es hat sich indessen in neuerer Zeit ergeben, dass diese Ansichten insofern unbegründet sind, als solche Säuren die constantbleibende Zusammensetzung bei dem Kochen unter verschiedenem Druck verschieden ergeben. Wird wässerige Salzsäure z. B. unter einem Druck von 200mm Quecksilberhöhe im Sieden erhalten, so tritt ein constanter Siedepunkt und Destillation ohne Aenderung der Zusammensetzung ein, wenn der Rückstand 22,3 Proc. Chlorwasserstoff enthält, während dieser Procentgehalt 18,5 beträgt, wenn die Salzsäure unter einem Drucke von 2000mm Quecksilberhöhe so lange im Sieden erhalten wird, bis der Siedepunkt constant ist und der Rückstand unzersetzt destillirt.

Der Rückstand, welcher einen constanten Siedepunkt zeigt, kann somit nicht eine Verbindung nach bestimmten Aequivalentverhältnissen sein, da er je nach dem stattfindenden Druck selbst wechselnd zusammengesetzt ist. Auch sonst zeigt es sich manchmal, dass einem constanten Siedepunkt keine einfachere stöchiometrische Zusammensetzung entspricht; ja es kommt sogar vor, dass eine nach einfachen stöchiometrischen Verhältnissen zusammengesetzte chemische Verbindung bei dem Erwärmen einen ihrer Bestandtheile entweichen lässt, so dass ein Rückstand bleibt, welcher constanten Siedepunkt zeigt, aber seiner Zusammensetzung nach kaum mehr als eigentliche chemische Verbindung betrachtet werden kann. Das durch Krystallisation möglichst rein dargestellte Schwefelsäurehydrat $HO . SO_3$ z. B. lässt schon bei gelindem Erwärmen etwas wasserfreie Schwefelsäure entweichen, und zuletzt bleibt ein constant bei 338° siedender Rückstand, welcher auf 1 Aeq. SO_3 etwa $1\frac{1}{12}$ Aeq. Wasser enthält.

Sind in dem Wasser schwerer flüchtige oder nicht flüchtige Substanzen, die zu ihm chemische Verwandtschaft haben, gelöst, so muss, damit das Wasser unter Sieden verdampfe, durch die Spannkraft der Dämpfe ausser dem Luftdruck auch die Anziehung der gelösten Substanz zum Wasser überwunden werden; es tritt eine, je nach der Natur und der Menge der gelösten Substanz verschiedene Erhöhung des Siedepunktes ein.

So siedet nach Dalton wässerige Schwefelsäure, welche *P* Procente wasserfreie Schwefelsäure enthält, bei den unter *S* genannten Temperaturen:

P	S	P	S	P	S	P	S
10	103^0	30	115^0	50	143^0	70	238^0
20	107	40	127	60	182	80	318

Ueber den Siedepunkt von Salzlösungen liegen namentlich umfassende Versuche von Legrand vor; die folgenden Tabellen geben in der ersten Columne die Siedepunkte der Lösungen, welche auf 100 Thle. Wasser die Mengen Salz enthalten, die in den nebenstehenden Columnen angegeben sind (die Angaben beziehen sich auf wasserfreies Salz, bei phosphorsaurem Natron auf 2 Na O, H O . PO_5); wo der Siedepunkt einer gesättigten Lösung untersucht wurde, ist er unter dem Querstrich am Ende einer Columne, und zugleich die mit 100 Thln. Wasser die gesättigte Lösung bildende Menge Salz angegeben.

Siedepunkt	Chlorammonium	Neutr. weins. Kali	Chlorsaures Kali	Siedepunkt	Chlornatrium	Chlorkalium	Phosphors. Natron	Einfach-kohlens. Natron	Chlorbarium
101^0	7,8	26,9	14,64	100,5^0	4,4	4,7	11,0	7,5	11,0
102	13,9	47,2	29,28	101	7,7	9,0	21,0	14,4	19,6
103	19,7	65,0	43,92	101,5	10,8	13,2	31,0	20,8	26,2
104	25,2	82,3	58,56	102	13,4	17,1	40,8	26,7	32,5
105	30,5	100,1	104,2^0:	102,5	15,9	20,9	50,3	32,0	38,6
106	35,7	118,5	61,5	103	18,3	24,5	59,4	36,8	44,5
107	41,3	137,3		103,5	20,7	28,0	68,1	41,0	50,3
108	47,3	156,5		104	23,1	31,4	76,4	44,7	56,0
109	53,5	176,1		104,5	25,5	34,6	84,2	47,9	104,4^0:
110	59,9	196,2		105	27,7	37,8	91,5	104,6^0:	60,1
111	66,4	216,8		106,5	31,8	44,2	105,0	48,5	
112	73,3	237,9		107	35,8	50,5	106,6^0:		
113	80,8	259,5		108	39,7	56,9	111,6		
114	88,1	281,6			108,4^0:	108,3^0:			
	114,2^0:	114,7^0:			41,2	59,4			
	88,9	296,2							

Siedepunkt	Chlorcalcium	Essigs. Kali	Salpeters. Ammon.	Salpeters. Kalk	Einfach-kohlens. Kali	Essigs. Natron	Salpeters. Natron	Chlorstrontium	Salpeters. Kali
101⁰	10,0	10,5	10,0	15,0	13,0	9,9	9,3	16,7	12,2
102	16,5	20,0	20,5	25,3	22,5	17,6	18,7	25,2	26,4
103	21,6	28,6	31,3	34,4	31,0	24,1	28,2	32,1	42,2
104	25,8	36,4	42,4	42,6	38,8	30,5	37,9	37,9	59,6
105	29,4	43,4	53,8	50,4	46,1	36,7	47,7	43,4	78,3
106	32,6	49,8	65,4	57,8	53,1	42,9	57,6	48,8	98,2
107	35,6	55,8	77,3	64,9	59,6	49,3	67,7	54,0	119,0
108	38,5	61,6	89,4	71,8	65,9	55,8	77,9	59,0	140,6
109	41,3	67,4	101,9	78,6	71,9	62,4	88,3	63,9	163,0
110	44,0	73,3	114,9	85,0	77,6	69,2	98,8	68,9	185,9
111	46,8	79,3	128,4	91,9	83,0	76,2	109,5	74,1	209,2
112	49,7	85,3	142,4	98,4	88,2	83,4	120,3	79,6	233,0
113	52,8	91,4	156,9	104,8	93,2	90,9	131,3	85,3	257,6
114	55,6	97,6	172,0	111,2	98,0	98,8	142,4	91,2	283,3
115	58,6	103,9	188,0	117,5	102,8	107,1	153,7	97,5	310,2
116	61,6	110,3	204,4	123,8	107,5	115,8	165,2	104,0	115,9⁰:
117	64,6	116,8	221,4	130,0	112,3	125,1	176,8	110,9	335,1
118	67,6	123,4	238,8	136,1	117,1	134,9	188,6	117,8⁰:	
119	70,6	130,1	256,8	142,1	122,0	145,2	200,5	117,5	
120	73,6	136,9	275,3	148,1	127,0	156,1	212,6		
122	79,8	150,8	314,0	160,1	137,0	175,3	121⁰:		
124	86,2	165,1	354,0	172,2	147,1	204,5	224,8		
126	89,2	180,1	396,0	184,5	157,3	124,4⁰:			
128	92,4	196,1	440,2	197,0	167,7	209,0			
130	104,6	213,0	487,4	209,5	178,1				
132	110,9	230,6	537,3	222,2	188,8				
136	123,5	267,5	645,0	248,1	135⁰:				
140	136,3	308,3	770,5	274,7	205,0				
144	149,4	354,9	915,5	302,6					
148	163,2	407,9	1081,5	333,2					
152	178,1	467,6	1273	151⁰:					
156	194,3	534,1	1504	362,2					
160	212,1	607,4	1775						
164	231,5	687,6	2084						
168	252,8	775,0							
172	276,1	169⁰:							
176	301,4	798,2							
179,5	325,0								

Nach Kremers sieden die gesättigten Lösungen von

Salpeters. Natron . . .	bei 122⁰	Schwefels. Silberoxyd .	bei 100⁰
Salpeters. Kali	„ 118	Zweif.-schwefels. Kali .	„ 108
Salpeters. Strontian . .	„ 107,5	Zweif.-chroms. Kali .	„ 104
Salpeters. Bleioxyd . .	„ 103,5	Chlorstrontium	„ 114
Salpeters. Silberoxyd .	über 125	Chlornatrium	„ 109
Chlors. Natron	bei 132	Chlorkalium	„ 110
Chlors. Kali	„ 105	Bromnatrium	„ 121
Broms. Kali	„ 104	Bromkalium	„ 112
Broms. Natron	„ 109	Jodnatrium	„ 141
Jods. Natron	„ 102	Jodkalium	„ 119
Jods. Kali	„ 102	Kohlens. Lithion . . .	„ 100

Nach Kremers' Beobachtung kann bei dem Einkochen einer noch nicht gesättigten Salzlösung eine Uebersättigung derselben eintreten, so dass die Flüssigkeit einen um 1 bis 2^0 höhern Siedepunkt erreicht, als der der normal gesättigten Lösung entsprechende ist; bei fortgesetztem Kochen scheidet sich dann plötzlich eine grössere Menge von Krystallen aus, und die Temperatur der Flüssigkeit sinkt in diesem Augenblick auf den Siedepunkt der normal gesättigten Lösung, bei welchem sie dann auch bei weiterem Einkochen constant bleibt. — Dass manche Salzlösungen leicht stossweise und mit abnorm erhöhtem Siedepunkt kochen, wurde schon S. 859 erinnert, ebenso wie S. 880, dass der aus siedenden Salzlösungen sich entwickelnde Wasserdampf, welches auch die Temperatur der siedenden Flüssigkeit sein möge, stets die Temperatur hat, bei welcher reines Wasser unter dem gerade stattfindenden Luftdruck siedet.

Darüber, in welchen Beziehungen die Steigerungen des Siedepunktes des Wassers durch die Beimischung anderer Substanzen zu den Affinitäten dieser Substanzen zu dem Wasser stehen, und ob gesetzmässige Beziehungen zwischen den verschiedenen Mengen der beigemischten Substanz und den dadurch bewirkten ungleichen Siedepunktserhöhungen bestehen, ist noch Nichts mit einiger Sicherheit erkannt. *Kp.*

Siedepunkt s. Sieden.

Siegelerde, Sphragid, Lemnische Erde, *terra Lemnia*, *terra sigillata*, *Lemnian Earth*, vom Bol verschieden, kommt auf der Insel Stalimene, dem Lemnos der Alten vor, ist derb, im Bruche feinerdig, gelblich grau, braun gefleckt, bis gelblich braun, mager anzufühlen, hängt schwach an der Zunge und zerfällt im Wasser zu lockerem Haufwerk. Klaproth [1]) fand darin 66 Proc. Kieselsäure, 14,5 Thonerde, 6,0 Eisenoxyd, 8,5 Wasser, 3,5 Natron, 0,5 Magnesia und Kalk. Manche Autoren zählen die Siegelerde zum Bolus, obgleich die Mengen der Bestandtheile sehr verschieden sind. *K.*

Siegellack. Ein schmelzbares Harzgemenge, hauptsächlich Schellack enthaltend (s. d. Art. d. Bd. S. 296).

Siegenit, Müsenit, Nickel-Linneït, Kobaltnickelkies wurde von Genth zum Unterschiede von Linneït (oder Kobaltkies) der tesseral krystallisirende Kies von der Grube Jungfer bei Müsen (daher von Kenngott Müsenit genannt) genannt, welcher für Kobaltkies gehalten, nach den Untersuchungen von Schnabel und Ebbinghaus [2]) vorherrschend Nickel neben Kobalt mit Schwefel enthält, und wie der Linneït der Formel $RS . R_2 S_3$ entspricht. Neuerdings hat F. A. Genth [3]) ein ganz gleiches Mineral von der Mineral-Hill-Grube, nicht weit von Finksburg, Carroll City in Maryland untersucht, welches deutlich parallel den Hexaëderflächen spaltbar, und blass stahlgrau ins Gelbliche gefärbt ist. Auch hier ist der Nickelgehalt höher als der des Kobalts.

Ein anderes Vorkommen dieses Minerals wurde gleichzeitig von Genth angegeben, von der Grube la Motte in Missouri, woselbst auch Krystalle 0 oder ∞ 0 ∞ . 0 vorkommen, die zwischen stahlgrau und zinnweiss sind. Auch dieses enthält mehr Nickel als Kobalt. *K.*

[1]) Dessen Beiträge Bd. IV, S. 333. — [2]) Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1849, S. 723. — [3]) Sill. Amer. Journ. T. XXIII, p. 419.

Silber, gediegenes, gemeines und güldisches, hexaëdrisches Silber, *Argent*, *Argent natif*, *native Silver*. Das Silber krystallisirt tesseral; die Krystalle sind die einfachen Gestalten Hexaëder, Octaëder, Rhombendodekaëder und andere, oder verschiedene Combinationen, sie sind gewöhnlich undeutlich und unregelmässig verzerrt, verlängert oder verkürzt, mannigfach gruppirt, wodurch das Silber häufig in haar- und drahtförmigen, zähnigen, ästigen, baumförmigen und moosartigen Gestalten und Gruppen, gestrickt, in Platten und Blechen, in Blättchen, als Ueberzug und Anflug auf- und eingewachsen erscheint, auch kommt es derb und eingesprengt vor, zuweilen in Massen von mehreren Centnern Schwere. Spaltungsflächen sind nicht wahrnehmbar, der Bruch ist hakig. Silberweiss ins Gelbliche (besonders durch beigemengtes Gold, daher güldisches Silber, Goldsilber genannt) oft röthlich, gelblich, bräunlich bis schwärzlich auch bunt angelaufen; Strich unverändert, glänzend. Härte = 2,5 bis 3,0; geschmeidig, biegsam, dehnbar; specif. Gewicht = 10,0 bis 12,0. Das Silber ist selten ganz rein, häufig enthält es etwas Gold, sowie geringe Mengen anderer Metalle, wie Kupfer, Eisen, Antimon, Arsen, Quecksilber u. s. w. In Salpetersäure auflöslich, aus der Lösung wird durch Zusatz von Salzsäure das Silber als Chlorsilber in Form eines weissen voluminösen Niederschlages gefällt, welcher an der Luft bläulich, zuletzt schwarz wird. Vor dem Löthrohre ziemlich leicht schmelzbar. Das Silber findet sich vorzüglich auf Gängen, wie im Granit, Gneiss, Syenit, Glimmerschiefer, Amphibolschiefer, Porphyr u. a., seltener auf Lagern, bisweilen in sehr grossen Massen, so zu Johann-Georgenstadt einmal eine Masse von 100 Centnern Schwere bildend. — Durch den Gehalt an Gold wird das normale specifische Gewicht des Silbers, etwa 10,5, erhöht und der Goldgehalt steigt so, dass Uebergänge von Silber in Gold gebildet werden, welche man mit dem Namen Elektrum belegte und als Species in die Mitte zwischen Gold und Silber stellte, auch in anderer Weise die Uebergänge gliederte. *K.*

Silber, *argent*, *silver*, *argentum*, *Luna*, *Diana*. Symbol: Ag. Zeichen der älteren Chemiker ☽. Aequivalentzahl 108 (oder 1350). Das Silber ist seit der frühesten Zeit bekannt, und sein griechischer Name *ἄργυρος* ist wie in verschiedenen anderen Sprachen von *ἀργός*, weiss, abgeleitet. Das Metall kommt in der Natur gediegen in ziemlich reinem metallischem Zustande in Würfeln, regulären Octaëdern und den meisten davon abgeleiteten Formen krystallisirt vor, so wie derb in grösseren und kleineren Massen; meistens findet es sich vererzt, am häufigsten als Schwefelsilber, bisweilen für sich meistens in Verbindung mit anderen Schwefelmetallen. So findet sich kaum Bleiglanz, der nicht Schwefelsilber enthielte, auch das Schwefelkupfer und Schwefelantimon sind häufig silberhaltig. Die Verbindungen von Silber mit Chlor, Brom und Jod trifft man ebenfalls in der Natur an, jedoch nicht häufig. Ebenso findet es sich verbunden mit Selen, Tellur, Arsen oder Antimon.

Das gediegene Gold wird selten frei von Silber gefunden. Das californische Gold pflegt zwischen 6 und 7 Proc., das australische zwischen 3 und 4 Proc. Silber durchschnittlich zu enthalten. Es findet sich jedoch auch an beiden Orten an Silber ärmeres Gold und dies pflegen die grösseren Stücke zu sein. Auch mit Quecksilber ver-

bunden kommt es nicht selten vor. Malaguti und Durocher [1]) haben Beobachtungen über die Verbreitung des Silbers in den Erzen verschiedener Metalle und das Ausbringen derselben mitgetheilt und fanden die Erze der verschiedenen Metalle nur ausnahmsweise frei von Silber, nämlich in 200 Fällen nur 10 Mal. Die Oxyde und Salze unter den Erzen sind am ärmsten, dagegen erscheinen die Kiese als die eigentlich silberführenden Erze; die eisenreichen sind die ärmsten, die Bleiglanze, Zinkblenden, Kupferkiese die reichsten.

Malaguti, Durocher und Sarzeaud [2]) haben ferner in dem Meerwasser einen kleinen Gehalt an Silber gefunden, etwa 1 Mgrm. in 100 Liter, sie haben es ferner in verschiedenen Fucusarten gefunden, in aus Seesalz bereiteter Soda und Salzsäure, in der Asche mehrerer Landpflanzen, in der Asche von Ochsenblut, im Steinsalz vielleicht auch in Steinkohlen. Sie schliessen auf die Gegenwart des Silbers in diesen Substanzen daraus, dass sie beim Abtreiben von Blei, welches mit denselben geschmolzen worden war, einen stärkeren Silberrückstand fanden als beim Abtreiben des Bleies allein. Field, Bleekrode und Piesse [3]) suchten unabhängig von einander den Silbergehalt des Meerwassers nachzuweisen aus der Wahrnehmung, dass der kupferne Schiffsbeschlag nach langem Verweilen im Meere silberreicher sei als das verwendete Kupferblech, wogegen jedoch Poggendorff mit Recht anführt, dass dies auch lediglich durch vorzugsweises Auflösen des Kupfers bedingt sein könne. Der Amerikaner Tuld berechnet, dass der Ocean mindestens 2 Billion Kilogrm. Silber in Lösung enthalte.

Das Silber ist verhältnissmässig leicht in reinem Zustande darzustellen. Die Methode, welche am leichtesten eine grössere Menge ganz reinen Silbers liefert, möchte wohl die sein, Silber aus Goldscheidungen welches überall im Handel zu haben ist und 997 bis 998 Thle. feines Silber in 1000 Thle. zu enthalten pflegt, in reiner Salpetersäure zu lösen, die verdünnte Lösung einige Zeit stehen zu lassen, um zu sehen, ob sich nichts absetzt, und die klare Flüssigkeit alsdann mit Salzsäure im Ueberschuss zu fällen (nicht mit Kochsalz); den Niederschlag von Chlorsilber erwärmt man mit der Flüssigkeit, lässt absetzen und klären, giesst die Flüssigkeit ab, kocht einigemale mit verdünnter Salzsäure aus und zuletzt mit heissem destillirten Wasser bis keine saure Reaction mehr bemerkbar ist. Man muss Salzsäure zur Fällung und nicht Kochsalz verwenden, obgleich dadurch etwas Silber gelöst wird, was sich ja auf vielfache Weise leicht wieder gewinnen lässt wenn man es der Mühe werth erachtet, weil bei Anwendung von Kochsalz Chlorblei, besonders aber Wismuth und Antimon in dem Niederschlage bleiben könnten. Eisen, Kupfer, Blei, sogar Quecksilber, auch Palladium, Platin, Wismuth, Zink werden bei der eben beschriebenen Fällungsmethode sicher in Lösung erhalten und somit beseitigt. Gold, Zinn, Antimon und Schwefelsilber setzen sich schon bei der Auflösung in Salpetersäure ab, da sie darin unlöslich sind; sollte aber eine sehr fein vertheilte

---

[1]) Compt. rend. T. XXIX, p. 689; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXV, S. 276; weitere ausführl. Mitth. Annal. des mines [4.] T. XVII, 3. p. 245, 461. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXVIII, p. 129; Journ. f. prakt. Chem. T. XLIX, p. 421; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1849, S. 612. — [3]) Chem. Gaz. 1857, p. 93; Pogg. Annal. Bd. CII, S. 478: Cosmos Vol. XII, p. 59; daraus Chem. Centralbl. 1858, S. 189; Jahresber. v. Kopp u. Will 1857, S. 251; Pogg. Annal. der Phys. Bd. C, S. 349.

kleine Menge unbemerkt geblieben sein, so würde sie sicher von dem verdünnten Königswasser beim Erhitzen aufgelöst und beim Auswaschen des Chlorsilbers entfernt. Das noch feuchte Chlorsilber mengt man mit soviel trockenem reinem kohlensauren Natron, dass dasselbe halb soviel als das Chlorsilber dem Gewicht nach beträgt, und trocknet die Masse in einer Porcellanschale, setzt $^1/_6$ ihres Gewichtes an Salpeter hinzu, indem man beide in einem Porcellanmörser zu Pulver zerreibt. Man stellt einen Porcellantiegel in einen hessischen Tiegel, füllt den Zwischenraum mit feinem weissen Sand, auf diesen giebt man eine Lage gebrannten Borax und erhitzt in starkem Kohlenfeuer zum Glühen. Der Borax giebt auf dem Sand eine so feste Decke, dass beim Ausgiessen des Tiegels kein Sand herausfällt. In den rothglühenden Porzellantiegel trägt man mit einem silbernen Löffel das Gemenge in kleinen Portionen ein. Die Reaction ist sehr heftig, und wenn man auch durch langsames Eintragen das Uebersteigen vermeidet, so ist doch ein Silberverlust durch Spritzen nicht ganz zu umgehen. Schmilzt die Masse ruhig, so lässt man langsam etwas abkühlen, damit sich das Silber gut sammele, nachdem man mit dem Stiel einer cölnischen Pfeife mehrmals umgerührt hat. Dann giesst man in eine Form aus, um Zainen zu erhalten, oder in Wasser, wenn man granulirtes Silber haben will. Letzteres kocht man mit etwas chemisch reiner verdünnter Schwefelsäure, spült mit destillirtem Wasser und trocknet über der Lampe in einer Porcellanschale. Die getrockneten Körner verwahrt man in einem mit Stöpsel versehenen Glase. Die Form, um die Zainen zu giessen, schneidet man entweder aus Stücken Pfeifenthon oder man stösst Pfeifenthon zu einer plastischen Masse und füllt damit eine Holzrinne unter starken Schlägen, und schneidet dann hierin die geeignete Vertiefung aus. Die Zainen kocht man ebenfalls mit verdünnter Schwefelsäure und bürstet sie mit einer recht scharfen Bürste. Sandformen sind nicht zu empfehlen; es schmelzen einzelne Sandkörner bisweilen fest. Die Zainen glüht man im Muffelofen aus und streckt sie zwischen glatten harten Stahlwalzen zu dünnem Blech, welches man nochmals mit verdünnter Schwefelsäure auskocht, abspült und trocknet. Zur Anwendung für die Controle bei Silberproben ist es zweckmässig, sofort kleine Streifen mit der Blechscheere daraus zu schneiden, und dieselben in verkorkten den Reagenzröhren ähnlichen aber starken Glasröhren aufzubewahren.

Mohr hat empfohlen, das reine Chlorsilber mit $^1/_3$ trockenem kohlensauren Natron zu mischen, in ein Arzneiglas zu füllen, dieses in einen Tiegel zu stellen, den Zwischenraum mit Sand auszufüllen und sehr langsam zu erhitzen. Es bildet sich metallisches Silberpulver, das man durch Auswaschen von dem Chlornatrium trennt und nachher mit etwas Salpeter und Borax im Porcellantiegel schmilzt. Dies Verfahren ist bei Reductionen im Kleinen vortrefflich, aber für grössere Mengen nicht wohl geeignet.

Man kann reines Silber nicht erhalten, wenn man es mit Kohle, auch wenn man es nur unter einer Decke von Kohle schmilzt, obwohl dies von Du Menil[1]) und von Wittstein[2]) empfohlen wird, denn das Silber nimmt nicht allein wenn es sich beim Erhitzen organischer

[1]) Arch. d. Pharm. [2.] Bd. LXII, S. 161; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1850, S. 333.
[2]) Rep. der Pharm. [3.] Bd. II, S. 1; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1849, S. 289.

Silbersalze ausscheidet, sondern überhaupt bei Berührung mit Kohle in der Schmelzhitze sehr leicht Kohlenstoff auf. Deshalb ist die von Gay-Lussac angegebene Methode, 100 Thle. Chlorsilber durch Anwendung eines Gemenges von 70,4 Thln. Kreide und 4,2 Thln. Kohle zu reduciren, nicht zu empfehlen. Ausserdem läuft man Gefahr, das Silber durch den Eisengehalt des Kalkes, der Kohle und des hessischen Tiegels mit Eisen zu verunreinigen, das man durch Umschmelzen unter Borax nicht zu beseitigen vermag. In der Pariser Münze werden 5 Thle. trockenes Chlorsilber mit 1 Thl. frisch gebranntem Kalk zusammengeschmolzen; es ist zuweilen schwierig genügend reinen Kalk zu erhalten. Auch Mohr's[1]) Methode, 3 Thle. trockenes Chlorsilber mit 1 Thl. Colophoniumpulver zu mengen und in einem hessischen Tiegel sehr allmälig zu erhitzen, endlich aber die Gluth bis zum Schmelzen des Silbers zu steigern und etwas Borax und Salpeter zuzuwerfen, um die Vereinigung der kleinen Silberkugeln zu befördern, liefert kein kohlefreies Silber, sie ist aber das bequemste Verfahren der Reduction von Chlorsilber auf trockenem Wege, und ist für manche Fälle auch im Grossen wohl zu empfehlen, z. B. zur Herstellung von reinem salpetersauren Silber, wo der Kohlegehalt gleichgültig ist, zur Erhaltung eines schönen Präparates aber die Benutzung von Scheidesilber oder von den viel empfohlenen sogenannt feinen hannöverischen Thalern oder ähnlichen Münzen geradezu unmöglich ist, weil die genannten Silbersorten fremde Metalle enthalten, die hannöverischen Thaler circa $^{2}/_{1000}$ Blei. Schmilzt man das daraus erhaltene salpetersaure Silber, so wird es gelb von basisch-salpetrigsaurem Bleioxyd. Solcher Höllenstein ist für Photographen ganz unbrauchbar.

Das Schmelzen des Chlorsilbers mit gleichen Theilen Potasche oder Soda ist im Grossen schlecht auszuführen wegen des Schäumens und leichten Uebersteigens der Masse (selbst wenn man sie recht stark getrocknet hat, allmälig in den glühenden Tiegel einträgt und zuletzt starkes Feuer giebt, um die Vereinigung der Silberpartikelchen zu bewirken), und weil sowohl das Spritzen beim Eintragen und Einschmelzen, durch die entweichende Kohlensäure veranlasst, stets Verlust verursacht, als auch sehr leicht noch zuletzt ein heftiges Aufschäumen eintritt, ein Theil der Masse überfliesst oder doch wenigstens Silberkörner an den höheren Theilen der Tiegelwandungen sitzen bleiben und nicht gut zu sammeln sind. Noch schwieriger ist das Ueberschäumen zu vermeiden, wenn man den Tiegel zuerst mit dem Gemenge beschickt, $^{1}/_{2}$ Stunde lang zum Glühen, aber nicht bis zum Schmelzen der Masse erhitzt und zuletzt Schmelztemperatur giebt. Bringt man dagegen die Potasche zuerst allein zum Schmelzen und trägt allmälig das Chlorsilber ein, so ist das Spritzen sehr heftig, man läuft aber minder Gefahr, dass alles übersteigt.

Es sind viele Methoden vorgeschlagen, das Chlorsilber auf nassem Wege zu reduciren. Sobald man es direct mit anderen Metallen in Berührung bringt, z. B. mit Eisen und Säure digerirt, oder mit Kupfer und Salzsäure kocht, oder die ammoniakalische Flüssigkeit mit Kupfer zusammenbringt, wird das Silber stets eisen- oder kupferhaltig; wendet man Zink an und übergiesst mit verdünnter Schwefelsäure, so läuft man nicht allein Gefahr, dass selbst nach längerem Kochen mit öfter gewechselter Säure doch noch Zink bei dem Silber bleibe, sondern

[1]) Dessen Comment. zur preuss. Pharm. Bd. I, S. 233.

auch die unlöslichen Verunreinigungen des Zinks, Eisens u. s. w. mischen sich dem Silber bei. Geschmolzenes Chlorsilber, auf welches man ein Stück Eisen oder Zink legt und mit verdünnter Säure oder Kochsalzlösung bedeckt, reducirt sich zwar sehr leicht und die unlöslichen Theile des Eisens oder Zinks lassen sich von dem zusammenhängenden Silberkuchen durch Schlämmen trennen, das Verfahren bietet aber auch keine vollkommene Sicherheit gegen Verunreinigung.

Man vermeidet daher zweckmässig die unmittelbare Berührung von Zink oder Kupfer u. s. w. mit dem Chlorsilber, und reducirt dasselbe durch Elektrolyse. Man bringt deshalb entweder das Zink, nachdem man einen Draht von reinem Silber daran gelöthet hat, in eine Thierblase, die man halb mit verdünnter Schwefelsäure, 1 Thl. auf 60 Thle. Wasser, gefüllt hat, bindet diese oben wie einen Sack zu und hängt sie in das Gefäss, worin sich das Chlorsilber ebenfalls mit verdünnter Schwefelsäure übergossen befindet, jedoch so dass nur der Silberdraht in dem Chlorsilber liegt, die Blase aber frei darüber schwebt, oder man füllt, nach Brunner[1]), eine Platin- oder Silberschale, deren Aussenseite man bis auf einen kleinen Fleck unten am Boden mit Wachs überzogen hat, mit Chlorsilber an, übergiesst es mit verdünnter Schwefelsäure, stellt die Schale mit ihrem metallisch gelassenen Fleck auf eine Zinkplatte, welche den Boden eines Gefässes bedeckt, und füllt nun soviel verdünnte Säure in dass äussere Gefäss, dass dieselbe über den Rand der das Chlorsilber enthaltenden Schale fliesst und dasselbe bedeckt. Das Zink darf bei Anwendung einer Silberschale nicht amalgamirt sein, weil sich dieselbe sonst auch amalgamiren würde; aber auch bei Anwendung einer Platinschale ist es wegen der möglichen Verunreinigung des Silbers mit Quecksilber nicht zweckmässig. Völlig reines Silber ist recht schwer auf diese Art zu erhalten, das Auswaschen der Zinklösung aus dem porösen Silber ist nicht leicht, wenn es überhaupt möglich ist; es bleibt überdies meist etwas Chlorsilber eingemengt, was man durch Ammoniak ausziehen, oder wenn man das Pulver mit Salpeter und Borax einschmilzt, zerlegen kann.

Die von Gregory vorgeschlagene Methode, das Chlorsilber durch Kochen mit Kalilauge von 1,25 specif. Gewicht zu zersetzen und das getrocknete Silberoxyd mit Soda zu schmelzen, hat den Fehler, dass leicht Chlorsilber beim Kochen unzersetzt bleibt, weil sich das Chlorsilber beim Erhitzen zu stark zusammenballt. Casaseca[2]) digerirt daher das Chlorsilber in der Kälte mit Kalilauge, 6 Thle. Kalihydrat auf 15 Thle. Wasser, unter Zusatz von Zucker, welcher die Einwirkung erleichtert und Reduction zu Silberpulver bewirkt; dasselbe Verfahren hat auch Levol empfohlen. Böttger[3]) lässt Honig oder Stärkezucker nebst einer Auflösung von kohlensaurem Natron, 1 Thl. krystallisirtes Salz auf 3 Thle. Wasser, in der Wärme anwenden. Es gelingt nach allen diesen Verfahrungsweisen nicht gut, ein Chlorsilber, welches man mit Salzsäure gekocht hat, vollständig zu reduciren, während kalt gefälltes Chlorsilber keine Schwierigkeit zeigt, jedoch auch keine Garantie der Reinheit bietet. Mit Soda und Salpeter zusammengeschmolzen, liefern

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIV, S. 280; Jahresber. v. Lieb. u. Kopp 1852, S. 422. — [2]) Compt. rend. T. XXXII, p. 686; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXX, S. 309. — [3]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXVI, S. 158.

übrigens diese rein ausgewaschenen Silberpulver reines Silber. Bolley [1]) fand, dass man aus kupferhaltigen Silberlösungen bei Zusatz von Rohrzucker und Aetzkali oder Ammoniak leicht alles Silber in der Wärme ausfällen und mit Wasser, zuletzt mit Essigsäure rein waschen könne. Wicke [2]) empfiehlt, die Oxyde von Kupfer und Silber durch kohlensaures Natron aus der salpetersauren Lösung zu fällen, die ausgewaschenen Niederschläge mit Traubenzuckerlösung zu erhitzen und durch Ammoniak das Kupferoxydul auszuziehen, während reines Silber zurückbleibe. Beide Verfahrungsweisen bieten wenig Aussicht, wirklich reines Silber zu gewinnen. L. Kessler [3]) lässt stark verdünnte möglichst säurefreie Silberlösungen, welche Kupfer, Blei u. s. w. enthalten können, mit essigsaurem Eisenoxydul versetzen und erhält vollständige Fällung von reinem Silber. Nach Mohr [4]) wird hierbei aus kalter reiner Silberlösung zuerst weisses essigsaures Silberoxyd gefällt, in welchem alsbald schwarze Punkte entstehen, von wo aus sich die Reduction zu Metall rasch verbreitet. Sind die Lösungen kupferhaltig und ist freie Salpetersäure vorhanden, so wird sogleich metallisches Silberpulver gefällt.

Der Vorschlag von Hirzel [5]) reines Silber aus einer verdünnten Lösung von kupferhaltigem Silber durch Aluminium zu fällen, ist unpraktisch, weil zu kostspielig, und weil das käufliche Aluminium immer Eisen und Silicium enthält; überdiess fällt, nach König [6]), auch etwas Kupfer nieder.

Reines geschmolzenes Silber ist das weisseste aller Metalle und lässt sich gut poliren, obwohl schwieriger und minder vollkommen als seine Legirung mit Kupfer. Es ist härter als Gold und weicher als Kupfer, besitzt einen hackigen Bruch. Das aus pulverigem Chlorsilber auf nassem Wege reducirte Silber bildet ein graues Pulver, das man wie Platinpulver zusammenschweissen kann. An Dehnbarkeit steht das Silber nur dem Golde nach. Man hat 1 Gran Silber zu einem Draht von 400 Fuss Länge ausgezogen. Es lässt sich in Platten von weniger als $^1/_{100000}$ Zoll Dicke ausschlagen. Ein Silberdraht von 0,3 Linie Durchmesser trägt, nach Sickingen, 20 Pfd. 22 Loth, ehe er abreisst. Baudrimont [7]) hat die Festigkeit des Silbers bei 0°, 100° und 200° C. bestimmt und dieselbe mit der Temperatur abnehmend gefunden. Ein Draht von 1 Quadratmillimeter Querschnitt trägt bei 0° C. 28 Kilogrm., bei 100° C. 24 Kilogrm., bei 200° C. 18,5 Kilogrm. Kupffer und Wertheim [8]) haben viele lehrreiche Versuche über die Elasticität der Metalle und auch des Silbers angestellt. Das Silber schmilzt bei einer niedrigeren Temperatur als Gold und Kupfer, nach Prinsep bei 999° C., nach Pouillet bei 1000° C., nach Guyton-Morveau bei 1034° C., nach Daniel's Register-Pyrometer bei 2061° C., was 1023° Luftthermometer entspricht. Es zieht sich beim Erkalten stark zusammen, so dass es die Formen schlecht ausfüllt. Beim Einsetzen feiner Silber-

---

[1]) Jahrb. d. prakt. Pharm. Bd. XVIII, S. 384; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1849, S. 289. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVIII, 143; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1856, S. 411. — [3]) Journ. de pharm. [3.] T. XI, p. 86; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1848, S. 449. — [4]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXVI, S. 69. — [5]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLVII, S. 314. — [6]) Ebend. Bd. CXLVIII, S. 55. — [7]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXX, p. 304; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1850, S. 78. — [8]) Pogg. Annal. Ergänzheft Bd. III, S. 351; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1851, S. 79 u. 82; Bull. de l'acad. St. Petersb. T. XII, p. 129; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1853, S. 119; Compt. rend. de l'Obs. centr. de Russie 1854, 1; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1855, S. 69.

barren in schmelzendes Feinsilber von circa 997 bis 998 Tausendtel Silbergehalt sinken diese rasch zu Boden; Persoz[1]) giebt dagegen an, dass Silberstücke auf geschmolzenem Silber schwimmen, wonach eine Ausdehnung beim Erkalten stattgefunden haben müsste. Es ist zweifelhaft, ob diese Beobachtung nicht in poröser Beschaffenheit des angewandten Silberstückes seine Erklärung findet. Beim langsamen Erkalten einer geschmolzenen Silbermasse erhält man es bisweilen in Krystallen, regelmässigen Octaëdern[2]). Auch bei der Reduction durch die galvanische Säule entstehen bisweilen würfelförmige Krystalle mit abgestumpften Kanten. Dauber[3]) hatte durch Elektrolyse von Silberlösung einen Zwillingskrystall mit vorherrschendem Hexakisoctaëder erhalten; Hiller erhielt es durch Fällung aus Silberlösung auf Silber (Buchholz'sche Kette) in dendritischen Massen[4]).

Das specifische Gewicht des Silbers im gegossenen Zustande beträgt nach G. Rose[5]) 10,53, geprägt 10,57; durch Eisenvitriol als schwarzes Pulver gefällt 10,56 bis 10,62; nach sehr sorgfältigen Bestimmungen von Langsdorf[6]) bei Draht, der viel ausgeglüht worden, 10,429. Aeltere Bestimmungen gaben das specifische Gewicht zu 10,47 bis 10,51; Karmarsch zu 10,482. Seine specifische Wärme hat Regnault zu 0,05701, Dulong und Petit zu 0,05507 bestimmt, seine latente Schmelzwärme giebt Person[7]) zu 21,07 an. G. Wiedemann und Franz[8]) haben aufs Neue die Versuche über die Wärmeleitungsfähigkeit der Metalle wiederholt und von den Unrichtigkeiten, die den Versuchen von Despretz und Langberg[9]) noch anhaften, zu befreien gesucht. Sie finden, dass Kupfer und Silber sich in dieser Beziehung im lufterfüllten Raume wie 73,6 zu 100, im luftverdünnten Raume wie 74,8 zu 100 verhalten, und ferner, dass das Leitungsvermögen mit der Temperatur abnimmt, und glauben annehmen zu dürfen, dass das thermische und das elektrische Leitungsvermögen der Metalle durch nahezu gleiche relative Zahlen ausgedrückt werde. Calvert und Johnson[10]) finden das Verhältniss von 845 für gewalztes und 811 für gegossenes Kupfer zu 1000 für Silber.

Buff[11]) und Edm. Becquerel[12]) haben neue Bestimmungen über den Leitungswiderstand des Silbers für Elektricität vorgenommen. Nach Ersterem verhält sich der Leitungswiderstand des Silbers zu dem von chemisch reinem Kupfer wie 1000 : 1048; die Leitungsfähigkeit wie 1000 : 954,2, nach Letzterem für ausgeglühtes Kupfer = 914,39, für gehärtetes Kupfer bei gleichem Durchmesser = 890,84. Becquerel hat aber auch gezeigt, dass das Leitungsvermögen von hart gezogenem Silberdraht zu dem von ausgeglühtem in dem Verhältniss

---

[1]) Persoz, Chim. molecul. p. 240. — [2]) Hausmann, Abhandl. d. Königl. Gesellschaft d. Wissenschaften zu Göttingen; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1850, S. 26. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVIII, S. 68. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXV, S. 253. — [5]) Pogg. Annal. d. Phys. Bd. LXXIII, S. 1; Bd. LXXV, S. 403; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1847, S. 37. — [6]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXV, S. 155. — [7]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXIV, p. 265; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1847, S. 77. — [8]) Pogg. Annal. d. Phys. Bd. LXXXIX, S. 497; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVIII, S. 191; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1853, S. 86. — [9]) Pogg. Annal. d. Phys. Bd. LXVI, S. 1. — [10]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CLII, S. 125; Jahresber. v. Kopp u. Will 1858, S. 110. — [11]) Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1847, S. 286. — [12]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XVII, p. 242; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1849, S. 289.

von 93,448 zu 100 steht. Hierdurch ist Langsdorff [1]) veranlasst worden nachzuweisen, dass chemisch reines Silber sehr oft geglüht und vorsichtig ausgezogen werden muss, wenn es das Maximum von Leitungsfähigkeit für die Elektricität erlangen soll. Er giebt eine genaue Vorschrift für die Herstellung solchen Silberdrahtes, welcher als allgemein gültige Maasseinheit für den Widerstand der Leitung elektrischer Ströme anzunehmen empfohlen wird. Endlich hat Matthiesen [2]) über den elektrischen Leitungswiderstand vieler Körper im Vergleich zu dem des Silbers Versuche mitgetheilt, Benedict [3]) die Abhängigkeit desselben von der Dauer und der Grösse des Stromes untersucht, H. Jacobi [4]) die Unveränderlichkeit der Drähte, wie er sie für Galvanometrie vorgeschlagen, erwiesen, und Arndtsen [5]) die Verschiedenheit des Leitungswiderstandes bei verschiedenen Temperaturen untersucht.

Nach Lampadius [6]) soll Silber im offenen Tiegel bei anfangender Weissglühhitze schon verdampfen; wenn es ganz mit Kohlenstaub bedeckt ist jedoch nicht. Despretz [7]) bestätigt die Verflüchtigung des Silbers bei der Weissglühhitze und fügt hinzu, dass dieselbe sehr rasch stattfindet in einem Strom von Wasserstoffgas und bei Erhitzung durch den galvanischen Strom einer 600paarigen Bunsen'schen Säule. Napier [8]) will nachgewiesen haben, dass Silber und Gold sich in erheblichem Maasse beim Schmelzen ihrer Legirungen in gewöhnlichen Oefen und geschlossenen Tiegeln verflüchtigen. Auch bei sorgfältigem Schmelzen, wie z. B. in den Münzstätten, weist die Untersuchung in dem Russ der Schornsteine der Schmelzöfen stets Spuren der edlen Metalle nach. Pettenkofer hat gezeigt, dass selbst beim Kochen von Silber mit Schwefelsäure sich merkbare Mengen des Metalls verflüchtigen.

Das Silber besitzt eine schwache Verwandtschaft für den gewöhnlichen Sauerstoff, man rechnet es daher zu den sogenannten edlen Metallen. Es wird unter gewöhnlichen Verhältnissen weder durch den Sauerstoff der Luft noch des Wassers oxydirt. Nach Regnault [9]) zerlegt jedoch das Silber in der vollen Weissglühhitze darüber geleiteten Wasserdampf, es entwickelt sich etwas Wasserstoff und das Metall erlangt durch den aufgenommenen Sauerstoff die Eigenschaft beim Erkalten zu spratzen. Auch das von oxydirbaren Metallen freie Silber absorbirt beim Schmelzen unter Luftzutritt viel Sauerstoff, der aber im Moment des Erstarrens entweicht und das sogenannte Spratzen veranlasst, indem er die schon erstarrte Decke des Metalls durchbricht und das noch flüssige Metall heraustreibt zu einer schaumigen schwammartigen Masse unter Umherwerfen kleiner Silberkugeln und Staub. Leitet man $1/2$ Stunde lang Sauerstoffgas über Silber, welches man in einem Porcellanrohr schmelzend erhält, schliesst dann den Gas-

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXV, S. 155. — [2]) Pogg. Annal. Bd. CIII, S. 428; Jahresber. v. Kopp u. Will 1858, S. 108. — [3]) Ber. d. Wien. Akad. Bd. XXV, S. 590; Jahresber. v. Kopp u. Will 1858, S. 109. — [4]) Büllet. de l'acad. St. Petersb. Bd. XVII, S. 321; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1851, S. 271 u. 1858, S. 109. — [5]) Pogg. Annal. Bd. CIV, S. 1; vgl. Clausius Bemerk. ebend. S. 650; Jahresber. v. Kopp u. Will 1858, S. 110. — [6]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XVI, S. 204. — [7]) Compt. rend. T. LXVIII, p. 362; Jahresber. v. Kopp u. Will 1858, S. 17. — [8]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXIII, S. 376; Chem. soc. Quart. Journ. T. X, p. 229 u. T. XI, p. 168. — [9]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXII, p. 367.

strom ab und lässt erkalten, so entsteht zuerst eine Leere in der Röhre, die sich durch Aufsteigen der Sperrflüssigkeit bemerkbar macht, bis beim Erstarren des Silbers sich viel Sauerstoff entwickelt (Gmelin).

Durch Rühren des geschmolzenen Silbers während des Erstarrens kann man das schwammartige Auswachsen der Masse bedeutend vermindern. Ganz verhindern lässt es sich leicht, wenn man Kohlenpulver vor dem Erstarren aufstreut. Hat sich bereits eine feste erstarrte Decke gebildet, so tritt dennoch das Spratzen ein, wenn auch minder heftig. Das Silber wird durch geringe Menge Goldes, selbst wenn diese bis zu $^1/_3$ seines Gewichts beträgt, weder an der Absorption von Sauerstoff noch an dem Spratzen verhindert. Jeder Probirer weiss, dass, wenn man eine güldische Probe oder eine Goldprobe zu schnell aus der Muffel nimmt, wenn sie eben geblickt hat, aber noch flüssig ist, häufig ein Spratzen stattfindet. Dieselbe Erscheinung im Grossen ist den Scheidern wohl bekannt. Es kann nicht überraschen, dass bei einem $^1/_4$ der Masse betragendem Goldgehalt das Spratzen bisweilen minder heftig ist, schon wegen der verschiedenen Schmelzbarkeit und dem geringeren Silbergehalt der Legirung. Diesem widerspricht auch nicht Levol's [1]) Versuch, dass, wenn man schmelzendem Silber, welches viel Sauerstoff absorbirt hat, sein gleiches Gewicht geschmolzenes Gold hinzugiesst, ein stürmisches Aufbrausen von entweichendem Sauerstoffgas entsteht und das Metall zu einer porösen, den zwei- bis dreifachen Raum einnehmenden Masse erstarrt. Der Versuch berechtigt aber nicht anzunehmen, dass goldhaltiges Silber keinen Sauerstoff beim Schmelzen absorbire, sondern beweist nur, dass es den Sauerstoff beim Erstarren fahren lässt. Lucas, der zuerst das Phänomen des Spratzens richtig erklärte, goss einige Pfunde Silber unter eine mit Wasser gefüllte Glocke und sammelte das sich entwickelnde Sauerstoffgas. Wenn man, nach Gay-Lussac, Silber in einem Tiegel schmilzt, dann Salpeter darauf wirft, es damit eine halbe Stunde im Fluss erhält und den glühenden Tiegel nebst seinem geschmolzenen Inhalt unter eine mit Wasser gefüllte Glocke führt, so entwickelt sich das 20fache Volumen des Silbers an Sauerstoff.

Wenn hiernach Silber beim Schmelzen Sauerstoff absorbirt, gewöhnlich ohne sich damit zu verbinden, so kann doch auch unter Umständen eine wirkliche Oxydation stattfinden. Schmilzt man Silber auf einer glühenden Kohle, indem man einen Strom Sauerstoffgas darauf leitet, so brennt es mit einer konischen Flamme, die unten gelb, in der Mitte purpurfarben, oben blau ist (Vauquelin); der dabei sich bildende Rauch erweist sich als Silberoxyd. Legt man auf eine Graphitkohle, welche den einen Pol einer starken vielpaarigen galvanischen Säule bildet, ein Stückchen Silber von etwa 1 Grm. Schwere, berührt es einen Augenblick mit dem anderen ebenfalls aus Kohle bestehenden Pol der Säule und entfernt diesen dann langsam ein wenig, so beginnt das Silber, nachdem es rasch geschmolzen, in dem Flammenbogen zu sieden, es spritzt dabei ein Theil weg, der Rest bildet eine Flamme mit oben beschriebenen Farben, starkem Rauch und sammelt sich auf untergelegter Glasplatte als Silberoxyd. Binnen einer Minute längstens ist alles Silber verflüchtigt. — Entladet man eine starke

[1]) Compt. rend. T. XXXV, p. 63; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1852, S. 423 u. 1853, S. 730.

Batterie Leydener Flaschen oder eine vielpaarige galvanische Säule durch einen dünnen Silberdraht oder ein dünnes Silberblättchen, so wird es ebenfalls in Oxyd verwandelt. Schwammiges Silber absorbirt schon bei gewöhnlicher Temperatur Ozonsauerstoff und geht in Silberhyperoxyd über (Schönbein).

Es ist nicht bewiesen, aber wahrscheinlich, dass das Silber, wenn es auf der Capelle mit Blei abgetrieben wird, ebenfalls in geringem Maasse zugleich mit dem Blei in Oxyd übergeführt und von der Capelle aufgesogen wird. Es ist dies der sogenannte Capellenraub. Man sollte vermuthen, dass, wenn der Capellenraub auf mechanischem Wege stattfände, derselbe bei Silber und Gold gleich gross sein müsste. Aber man findet bei Reduction von Blei aus Capellen, auf denen Gold und Silber abgetrieben wurde, beträchtliche Mengen von Silber, aber kaum Spuren von Gold in dem gewonnenen Blei wieder. Ueberdies ist es bekannt, dass weisses Glas sich oberflächlich zeisiggelb färbt, wenn man dasselbe mit einem Brei bestreicht, den man aus Thon oder Eisenoxyd mit Wasser herstellt und demselben Chlorsilber oder auch nur Silberpulver einmengt, den Ueberzug trocknet und einer mässigen Glühhitze aussetzt (s. Art. Glas, Bd. III, S. 577). Also auch in diesem Falle oxydirt sich das Silber unter dem Einfluss der Hitze und dem der Verwandtschaft des Oxydes zu der Kieselsäure. Ebenso färbt sich das Glas, wenn man längere Zeit Chlorsilber darin schmilzt. Schmilzt man das Silber unter einer Decke von Kochsalz, so absorbirt es keinen Sauerstoff, aber es löst sich ein Theil Silber als Chlorsilber in dem Flussmittel. Es soll dabei Natrium von dem Silber aufgenommen werden, grösstentheils aber entweichen. Die Salzdecke reagirt nicht alkalisch, was auch nicht wohl möglich ist bei einem Gehalt an Chlorsilber, da dies sich mit Natron im Schmelzen sofort zerlegen würde. Setzt man der schmelzenden Masse Krystalle von salpetersaurem Natron oder kohlensaures Natron zu, so enthält die Salzmasse kein Chlorsilber. Wenn man Silber unter einer Decke von chlorsaurem Kali schmilzt, bemerkt man keine Sauerstoffabsorption, wahrscheinlich weil das Salz seinen Sauerstoff bei zu niedriger Temperatur vollständig verliert. Salpeter und chromsaures Kali in die über Silber schmelzende Kochsalzdecke geworfen, veranlassten Absorption von Sauerstoff und Spratzen (H. Rose [1]).

Salpetersäure löst leicht, namentlich beim Erwärmen, selbst bei beträchtlicher Verdünnung das Silber unter Entwickelung von Stickoxydgas auf. Starke Salpetersäure wirkt beim Erhitzen mit Heftigkeit ein, jedoch nimmt die Lebhaftigkeit der Oxydation stark ab, sobald sich eine bedeutende Menge salpetersaures Silber gebildet hat, weil dieses schwer löslich in starker Salpetersäure ist. Man muss daher zur Lösung von Silber nur mässig concentrirte Säure verwenden. Concentrirte Schwefelsäure löst beim Sieden unter Entwickelung von schwefliger Säure das dadurch oxydirte Metall zu in Wasser schwer löslichem schwefelsauren Salz. Verdünnte Schwefelsäure wirkt auch beim Kochen nicht auf reines Silber. Wässerige Chromsäure verwandelt das Silber leicht in rothes chromsaures Silberoxyd (Unterschied von Zinn s. unten S. 905). Chlorwasserstoffsäure greift das Silber auch in der Wärme nur wenig an, digerirt man es aber eine Zeitlang damit, so löst sich et-

---

[1]) Pogg. Annal. d. Phys. Bd. LXVIII, S. 274; Dingl. polyt. Journ. Bd. CII, S. 299.

was Silber als Chlorsilber in der Säure und fällt beim Verdünnen der Säure mit Wasser als milchige Trübung nieder; die Oberfläche des Silbers erscheint matt. Wenn Silber, z. B. silberne Münzen lange Zeit in der Erde liegen und dem Einfluss vorhandener löslicher Chlorverbindungen ausgesetzt bleiben, findet man dieselben bisweilen durch die ganze Masse hindurch in Chlorsilber verwandelt. Lässt man Salmiaklösung auf Silber eintrocknen, so findet man bei nachherigem Abwaschen des Salzes, wenn Luft und Licht einwirken konnte, einen schwarzen Fleck auf dem Metall, dieser enthält, nach Harms, ein Gemenge von $AgCl$ und Ag_2Cl; ist, nach Bley's Ansicht, aber wahrscheinlich ein Gemenge von $AgCl$ und fein vertheiltem metallischem Silber. Dieser schwarze Körper bildet sich auch, wenn man ein Gemenge von Kupferchlorid mit Salmiak und Ammoniak auf Blattsilber einwirken lässt, welches dadurch in ein dunkelgraues Pulver verwandelt wird, während sich zugleich etwas Chlorsilber löst (Harms[1]). In Chlorgas oder Chlorwasser gebracht, verbindet Silber sich mit dem Chlor; aber auch in der Glühhitze findet keine Feuererscheinung bei dieser Verbindung statt. Gegen Jod- und Bromdämpfe verhält es sich auf gleiche Weise. Fluor greift das Silber sofort an, wässerige Flusssäure ist aber ohne Einwirkung.

Zum Schwefel besitzt das Silber eine grosse Verwandtschaft, es verbindet sich leicht damit beim Erhitzen unter Bildung von geschmolzenem Schwefelsilber. Auch wenn man Silber mit Schwefelleber schmilzt, entsteht Schwefelsilber. Schwefelwasserstoff schwärzt das Metall sehr leicht durch oberflächliche Bildung von Schwefelsilber.

Auch das Anlaufen des Silbers an der Luft wird durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff bewirkt, indem sich schwarzes Schwefelsilber bildet, das in dünnen Schichten als ein brauner oder gelber Ueberzug erscheint. Die mechanische Wegnahme desselben von Gefässen, namentlich wenn solche keine Flächen darbieten, durch Putzen mit Leder, Kreide, Wienerkalk u. s. w. ist oft nicht möglich. Es gelingt dagegen bei mit Kupfer legirtem Silber sehr leicht, wenn man die Kreide statt mit Wasser mit einer Lösung von Cyankalium anmacht oder auch nur Cyankaliumlösung mit Hülfe einer Bürste anwendet. Man muss aber durch sorgfältiges Waschen den letzten Rest des Salzes entfernen, weil sonst die Oberfläche sehr bald gelb anläuft. Namentlich mattes Silber ist fast nur auf diese Weise zu reinigen, wenn man nicht zu der Methode der Silberarbeiter oder der Münzstätten seine Zuflucht nehmen will, die durch Glühen das Kupfer in der Oberfläche der aus Silberlegirungen dargestellten Gegenstände oxydiren und das gebildete Oxyd in heisser verdünnter Schwefelsäure oder durch Kochen mit Weinstein lösen. Böttger[2]) empfiehlt zur Reinigung von mit Schwefelsilber stark angelaufenen Gegenständen, dass man sie in Berührung mit einem Zinkstreifen in eine siedende gesättigte Borax- oder mässig concentrirte Aetzkalilösung taucht. Durch dieselben Mittel lässt sich das Phosphorsilber, welches sich bei Aufbewahrung silberner Gegenstände in der Nähe von Phosphorzündhölzern bildet, leicht entfernen. Vulcanisirter Kautschuk pflegt rasch alle in seiner Nähe befindlichen Silbergegenstände durch Schwefelwasserstoffentwickelung zu schwärzen, und bei

---

[1]) Archiv d. Pharm. [3.] Bd. CXLVIII, S. 17. — [2]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CXLIII, S. 464.

unmittelbarer Berührung dicke Lagen von Schwefelsilber zu bilden. Uniformsröcke, mit Silber oder vergoldeten Silbertressen besetzt, dürfen deshalb z. B. nie Blätter von vulcanisirtem Kautschuk unter den Armen zur Abhaltung des Schweisses eingelegt erhalten.

Das geeignetste Mittel, um Silberwaaren vor der nachtheiligen Wirkung der an bewohnten Orten fast nie fehlenden schädlichen Gasarten zu bewahren, ist, dieselben in mit Bleiweiss überzogenes Papier einzuwickeln.

Wird Silber mit Kienruss längere Zeit geschmolzen, so nimmt es an 3 Proc. Kohle auf (Gay-Lussac[1]). Beim Glühen vieler organischer Silbersalze, auch bei ungehindertem Luftzutritt, bleibt Kohlensilber zurück (s. Silbercarburet). Phosphor, auf schmelzendes Silber geworfen, verbindet sich damit. Beim Erstarren des Phosphorsilbers scheidet sich der überschüssig zugesetzte Phosphor ab und verbrennt. Durch Phosphorwasserstoff läuft das Silber leicht oberflächlich schwarz an.

Mit Arsen schmilzt das Silber zu einer spröden grauen Legirung zusammen. Mit den meisten Metallen vereinigt es sich leicht zu Legirungen.

Die Verarbeitung des Silbers zu Münzen, Luxus- und Haushaltungsgegenständen beansprucht in den beiweiten meisten Fällen die Legirung des Silbers mit Kupfer, theils weil das reine Metall zu weich ist, theils weil es nicht leicht eine so hohe Politur wie seine härteren Legirungen (s. unter Silberlegirungen) annimmt.

Das Silber erträgt besser als alle anderen Metalle die Einwirkung von schmelzendem Salpeter und Alkalien. Silbergefässe dienen daher in den Laboratorien und den chemischen Fabriken zum Eindampfen und Schmelzen von ätzenden Alkalien.

Quecksilber und alle leichter oxydirbaren Metalle schlagen das Silber aus seinen Lösungen als metallisches Pulver nieder. Schwefelsaures Eisenoxydul, noch leichter essigsaures, oder ein Gemisch von Eisenvitriol und essigsaurem Kali fällen Silber, indem das Eisenoxydul in Oxyd verwandelt wird. Kocht man aber die Lösung mit dem gefällten Silber, so löst sich dieses wieder auf unter Reduction des Eisenoxydsalzes zu Oxydul (Otto, S. 963, auch oben Darstellung von reinem Silber nach Mohr S. 891). Auch durch viele organische Körper wird das Silber aus seinen Lösungen metallisch abgeschieden, durch Weinsäure, Gerbsäure, Gallussäure, Ameisensäure, Aldehyd und viele andere; alle Pflanzen- und Thierstoffe damit in Berührung, reduciren die Silbersalze unter Einwirkung von Licht (s. unten S. 963).

Die Schönheit der Farbe des Silbers so wie seine im Vergleich mit anderen Metallen, wie Eisen u. s. w., geringe Veränderlichkeit bedingen eine mannigfache Verwendung dieses Metalls, welche aber wegen seines hohen Preises beschränkt bleibt. Dadurch ist man veranlasst, vielfach andere Gegenstände mit diesem Metall zu überziehen, sie zu „versilbern". Bei Metallen geschieht dies häufig durch die sogenannte Feuerversilberung, welche darin besteht, dass man entweder die aus Messing, Neusilber oder Kupfer gefertigten Arbeitsstücke, nachdem sie vollkommen metallisch abgebeizt sind, mit Hülfe eines Drahtpinsels oder einer Kratzbürste mit verdünnter salpetersaurer Quecksilberlösung und einem Silberamalgam bestreicht, dann vorsichtig erhitzt, das weichgewordene Amalgam mit

[1]) Annal. de chim. et. de phys. T. LVIII, p. 223.

der Bürste gleichmässig vertheilt und nun bis zur Glühhitze erwärmt, damit sich alles Quecksilber verflüchtigt. Oder man reibt ein Gemenge von 1 Thl. Silberpulver, 4 Thln. Salmiak, 4 Thln. Kochsalz bisweilen mit, bisweilen ohne Zusatz von $^1/_4$ Thl. Quecksilberchlorid mit etwas Wasser zu Brei, bedeckt damit die zu versilbernde Fläche und glüht auf einem Kupferblech bis zum Schmelzen des Salzgemisches. Oder man bestreicht mit einem Gemisch aus gleichen Theilen Chlorsilber und Silberpulver und entwässertem Borax, erhitzt bis zum schwachen Glühen, löscht in einer gemischten Lösung von Kochsalz und Weinstein, trägt einen Brei aus gleichen Theilen Salmiak, Kochsalz und gebranntem Zinkvitriol auf, erhitzt, löscht ab, bürstet, und wiederholt die Operation bis genügende Stärke der Versilberung erhalten worden ist. Auf Eisen sind diese Versilberungsarten nicht anwendbar, wenn es nicht vorher dauerhaft mit Kupfer überzogen war, was schwer auszuführen ist. Fleck[1]) hat dafür unter dem Namen Argentiren folgende leicht gelingende Methode angegeben. Gusseisen muss dadurch vorbereitet werden, dass man es mit Feilspänen umgeben so lange glüht, bis es auf der Oberfläche entkohlt worden ist und sich gut feilen lässt. Man beizt dieses dann wie Schmiedeeisen oder Stahl ab, taucht es in heisses Wasser, um es anzuwärmen, dann in eine Lösung von salpetersaurem Zinnoxydul während 5 bis 15 Minuten, wäscht ab, trocknet mit wollenen Lappen und überzieht es nun mit dem Argentirbrei, der aus Chlorsilber und Kupferchlorid (in dem gewünschten Verhältniss der Legirung) und Salmiak besteht, die man mit Leinöl oder Theer zu einem dünnen Brei anreibt, mit Kalkpulver verdickt und 1 bis 2 Linien dick auf die zu versilbernden Gegenstände aufträgt, diese werden in einer geschlossenen Muffel $^1/_2$ Stunde lang zum Glühen erhitzt, abgekühlt, in Wasser eingeweicht, abgebürstet und mit Kratzbürsten und Achat polirt.

Paris[2]) überzieht Eisen mit Silber, indem er es erst mit einer Lage von durchsichtigem Bleiglas versieht, *fer contre-oxydé*[3]), dieses mit Gummilösung bestreicht, Blattsilber oder echte Silberbronze darauf bringt und zum Schmelzen der Glasur erhitzt, wobei das Silber in diese einsinkt und wie mit Glas überzogen wird. Diese Gegenstände widerstehen mässiger Hitze, verdünnten Säuren, Feuchtigkeit, allem Wetter vollständig.

Es findet aber auch häufig Versilbern durch Anreiben mit passenden Gemengen oder Eintauchen in wässerige Lösungen geeigneter Silbersalze statt, was man als kalte Versilberung bezeichnet.

Zu letzterem Zweck, z. B. zum Versilbern der Messingscalen an physikalischen Instrumenten, Thermometern u. s. w., benutzte man früher allgemein ein mit Wasser zu Brei angemachtes Gemisch aus gleichen Theilen Kreide, Weinstein, Kochsalz und Chlorsilber, oder 1 Thl. frisch gefälltem Chlorsilber und 5 Thln. Kochsalz und 5 Thln. Weinstein. Behandelt man dies Gemisch mit viel kochendem Wasser, so versilbern sich darin gekochte Messing- und Kupfergegenstände ohne Reiben. Stein[4]) hat empfohlen, 1 Thl. salpetersaures Silber mit 3 Thln. Cyankalium trocken zu zerreiben, mit wenig Wasser zu einem Brei anzumachen und damit die zu versilbernden Kupfer- oder Messinggegenstände anzureiben. Es gelingt dies weit besser, ohne dass so leicht

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLIX, S. 107. — [2]) Ebendas. Bd. CXXXVIII, S. 416. — [3]) Ebendas. Bd. CXIII, S. 391 u. Bd. CXVI, S. 360. — [4]) Ebendas. Bd. CV, S. 27.

Flecken entstehen und die polirten Flächen matt erscheinen, wenn man Chlorsilber in einer concentrirten Lösung von Cyankalium bis zur Sättigung auflöst, dann noch ebensoviel Cyankaliumlösung hinzufügt, diese Flüssigkeit mit ihrem gleichen oder doppelten Volumen starkem Spiritus vermischt und damit Schlämmkreide zu einem dünnen Brei anrührt, den man mit Leder oder Wolle reichlich und schnell auf den zu versilbernden Gegenständen einreibt. Mit dieser Mischung kann man sehr gut die Kupferstichplatten, welche man galvanisch copiren will, versilbern, und muss dabei nur eine doppelt verdünnte Lösung von Cyansilber anwenden und recht rasch auf der ganzen Oberfläche verbreiten. Zur Wiederherstellung des Silberüberzuges auf durch den Gebrauch abgenutzten plattirten Waaren ist dies Verfahren ebenfalls sehr bequem, indem es nicht mehr Mühe als das gewöhnliche Putzen verursacht. Roseleur und Lanaux[1]) lösen 6 Thle. schwefligsaures Natron in 6 Thln. Wasser auf und in dieser Flüssigkeit 1 Thl. irgend eines Silbersalzes, und erwärmen in dieser Lösung die zu versilbernden Gegenstände oder reiben sie damit an. Peyraud und Martin[2]) beizen die Waaren ab, indem sie dieselben in einer gesättigten Lösung von Zink in Salzsäure sieden lassen, worin zugleich noch granulirtes Zink liegt; sie bedecken sich dadurch mit einem dünnen grauen Zinküberzug. Hierauf reibt man sie mit einem Brei an, der erhalten wird, wenn man ein Gemisch von 10 Thln. Schlämmkreide und 1 Thl. Weinstein mit einer Lösung von 1 Thl. salpetersaurem Silber in 5 Thln. Wasser, der eine Auflösung von $2^1/_2$ Thln. Cyankalium in 5 Thln. Wasser zugesetzt worden ist, zu einem Brei anmengt. Der Silberüberzug soll auf diese Weise bedeutend stärker werden. Kobell versilbert Kupferplatten durch blosses Eintauchen (10 bis 15 Minuten) in eine Lösung von Chlorsilber in concentrirter Chlornatriumlösung.

Behufs der galvanischen Versilberung mit Hülfe der galvanischen Batterie, welche jede beliebige Stärke des Ueberzuges zu erreichen gestattet, sind sehr verschiedene Flüssigkeiten empfohlen worden. Bouilhet[3]) hat gezeigt, dass, wenn man Cyanverbindungen zur Lösung des Silbers benutzt, stets das Doppelsalz K€y.Ag€y das eigentlich wirksame Salz ist. Wenn man Blutlaugensalz mit einem Ueberschuss von Cyansilber zusammenbringt, entsteht sofort Ferrocyansilber, und Cyankalium wird frei, woher denn auch die Flüssigkeit sogleich alkalisch reagirt. Beim Kochen löst das Cyankalium das Cyansilber auf und bildet das Doppelsalz, welches man auch durch Krystallisation daraus gewinnen kann, und Eisencyanür scheidet sich unlöslich ab. Damit die Lösung zum Versilbern sich gut eigene, muss ein mässiger Ueberschuss von Cyankalium vorhanden sein. Wendet man nicht Cyansilber, sondern z. B. Chlorsilber an, so entsteht erst Chlorkalium, und das gebildete Cyansilber wirkt dann, wie oben beschrieben, auf einen zweiten Theil des Blutlaugensalzes. Thomas und Delisse[4]) haben die Lösung von Chlorsilber in einem Gemisch von zweifach-schwefligsaurem und unterschwefligsaurem Ammoniak als Versilberungsflüssigkeit empfohlen, weil sich dabei kein der Gesundheit schädliches Gas entwickele. Eine gute Versilberung mit Hülfe der galvanischen Batterie liefernde Flüssigkeit

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CV, S. 29. — [2]) Ebendas. Bd. CXXXIV, S. 129. — [3]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXIV, p. 153; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1851, S. 686. — [4]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXIV, S. 287.

fertigt man durch Auflösung von soviel Chlorsilber, als man erhält, wenn 1 Loth salpetersaures Silber mit Kochsalz kalt gefällt und ausgewaschen wird in 2 Pfd. Wasser, welches 3 Loth Cyankalium enthält. Man fügt nun noch 3 Loth krystallisirtes kohlensaures Natron und 1 Loth Kochsalz hinzu und filtrirt.

Die Versilberung mit diesen Flüssigkeiten erfolgt nun so, dass man sie durch Elektrolyse zerlegt, wobei das zu versilbernde Metall als negativer Pol dient, an dem sich das Silber, ihn gleichmässig überziehend, abscheidet; als positiver Pol dient ein Metallblech, am besten Silberblech, da sich dann das Metall hier wieder auflöst in dem Maass als es sich am anderen Pol abscheidet. Hinsichtlich der hier anzuwendenden galvanischen Apparate ist auf den Artikel Galvanoplastik zu verweisen.

Man kann auch ohne besonderen Apparat Metalle versilbern, wenn man sie an ein Stück Zinkblech befestigt in die Versilberungsflüssigkeit bringt, deren Leitungsvermögen aber dann oft durch Zusatz von hinreichend Chlornatrium erhöht sein muss.

Zum Versilbern thierischer, vegetabilischer und mineralischer Gegenstände sind ebenfalls viele Vorschläge gemacht worden. Burot[1]) macht eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd in überschüssigem Aetzammoniak, taucht in dieselbe die Gewebe u. s. w. und setzt diese dann einem Strom von Wasserstoffgas aus. Die so mit reducirtem Silber bedeckten Fäden sind nun Leiter der Elektricität geworden und können auf galvanischem Wege stärker mit Silber überzogen werden. Andere haben früher schon Phosphorwasserstoff statt Wasserstoffgas empfohlen; so bestreicht Böttger Platten oder Abgüsse von nicht leitenden Substanzen, wie Holz, Gutta-Percha, Gyps mit Fett getränkt u. s. w., mit verdünnter Silberlösung, und setzt sie dann einer Atmosphäre aus, welche Phosphorwasserstoffgas enthält, das sich auch ohne Erwärmung aus Phosphor, Kalihydrat und Alkohol entwickelt.

Becker[2]) lässt eine Lösung von 2 Thln. gebranntem Kalk, 5 Thln. Trauben- oder Milchzucker und 2 Thln. Trauben- oder Gallussäure in 550 Thln. Wasser anfertigen und vermischt diese mit dem gleichen Volumen einer Lösung von 20 Thln. salpetersaurem Silber in 20 Thln. Aetzammoniak und 650 Thln. Wasser. Er taucht die zu versilbernden Gegenstände abwechselnd in sehr verdünnte Lösungen von Gallussäure und salpetersaurem Silber, bis das anfänglich schwarze Ansehen durch eine helle silbergraue Farbe ersetzt ist. Dann bringt er sie in die oben beschriebene Flüssigkeit, um sie vollends zu versilbern, und siedet sie endlich in Weinstein. Genügende Resultate scheinen durch diese Verfahrungsarten noch nicht erhalten zu sein.

Wenn man Silberlösungen mit Aldehyd versetzt, so schlägt sich das reducirte Silber in zusammenhängender Lage an dem Glase nieder und wirft das auffallende Licht vollständig zurück, es bildet sich ein Metallspiegel, durchfallendes Licht zeigt eine blaue Farbe. Aehnlich verhält sich das Silber, wenn man es aus seinen Lösungen durch verschiedene andere organische Stoffe reducirt. Diese Erscheinung wird jetzt vielfach zur Erzeugung von Silberspiegeln benutzt, was Drayton[3]) 1843 zuerst versuchte. Er schrieb vor, eine ammoniakalische Auflösung von sal-

---

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLVII, S. 449. — [2]) Ebendas. Bd. CXLVII, S. 214. — [3]) Ebendas. Bd. XCIII, S. 137 u. Bd. CXIII, S. 214.

petersaurem Silber in Weingeist mit Cassiaöl versetzt, auf die sorgfältig gereinigte Glasfläche zu giessen und dann einige Tropfen Gewürznelkenöl zuzusetzen. Auch Thymian- und Kümmelöl fand er anwendbar, und verbrauchte etwa 18 Gran salpetersaures Silber pro Quadratfuss zu versilbernder Fläche. 1848 änderte er seine Vorschrift dahin ab, dass 2 Thle. salpetersaures Silber, 3 Thle. Wasser, 3 Thle. Weingeist und 1 Thl. Salmiakgeist gemischt werden, dass man von dieser Flüssigkeit 1 Unze mit 16 Unzen eines Gemisches aus gleichen Theilen Wasser und Weingeist, worin $^1/_4$ Unze reiner Traubenzucker gelöst worden ist, versetzt und, wenn sie auf das Glas gegossen worden ist, auf 70° C. erwärmt und auf dieser Temperatur erhalten wird. Vohl[1]) fand, dass man Schiessbaumwolle oder die aus Zucker, Milchzucker, Mannit, Gummi u. s. w. entstehenden explosiblen Substanzen statt Traubenzucker oder ätherischer Oele anwenden könne. Thomson und Varnish[2]) erhielten genau dieselbe Mischung, wie Drayton's zweite Vorschrift verlangt, patentirt. Hill[3]) macht eine ammoniakalische Lösung von salpetersaurem Silber in möglichst wenig Ammoniak, setzt dann wieder etwas salpetersaures Silber zu, vermischt damit eine Lösung von Rohrzucker, der zuerst durch Schwefelsäure in Traubenzucker verwandelt worden ist, und fügt eine Lösung von wenig Mannit und etwas Schwefeläther hinzu.

Liebig[4]) hat dann eine genaue Vorschrift zur Versilberung des Glases gegeben, die stets vortreffliche Resultate liefert, sobald genau danach gearbeitet und namentlich das Glas gehörig gereinigt wird. 10 Grm. geschmolzenes salpetersaures Silberoxyd werden in 200 Grm. destillirtem Wasser gelöst und mit so viel Ammoniak versetzt, als zur Lösung des Niederschlags erforderlich, aber nicht mehr. Diese Flüssigkeit versetzt man nach und nach mit 450 C.C. kaustischer Natronlauge, die jedoch völlig frei von Chlor sein muss und ein specif. Gewicht = 1,035 besitzt. Hierbei bildet sich häufig ein schwarzbrauner Niederschlag, den man, sowie er sich zeigt, sofort durch Zusatz einiger Tropfen von Ammoniak zum Verschwinden bringen muss. Endlich verdünnt man die Mischung bis zu dem Volumen von 1450 C.C. Nun tropft man so lange verdünnte salpetersaure Silberlösung hinzu, bis ein bleibender grauer Niederschlag (nicht bloss eine Trübung) entstanden ist. Es sind dann in jedem Cubikcentimeter ungefähr 4 Mgrm. Silber gelöst; es darf kein freies Ammoniak vorhanden sein. Die chlorfreie Natronlösung erhält man aus reinem krystallisirten Natron mit Kalk, der nach dem Löschen wiederholt mit Wasser abgewaschen ist, um alle Chlorverbindungen zu entfernen.

Man bereitet sich ausserdem eine Lösung von 1 Thl. Milchzucker in 10 Thln. Wasser und mischt hiervon unmittelbar vor dem Gebrauch obiger Silberlösung $^1/_{10}$ bis $^1/_8$ Vol. bei. Man hängt die zu versilbernde Glasplatte in einem Kästchen so auf, dass die sorgfältig gereinigte Fläche überall gleich weit von dem Boden, etwa $^1/_2$ Zoll, absteht, nachdem man sie vorher mit Spiritus benetzt hat, wodurch das Haftenbleiben von Luftbläschen vermieden wird, wenn man nun soviel Versilberungsflüssigkeit eingiesst, dass dieselbe überall die Unterseite der Glasplatte benetzt. Liebig fand, dass pro Quadratmeter etwa 2,2 Grm. Silber

---

[1]) Ebendas. Bd. CXII, S. 236. — [2]) Ebendas. Bd. CXVIII, S. 38. — [3]) Ebendas. Bd. CXL, S. 75. — [4]) Ebendas. S. 199.

an dem Glase haften; der Rest des Silbers fällt als graues Pulver auf den Boden des Kastens oder haftet an den Wänden. Man spült die versilberte Fläche mit reinem destillirten Wasser, was etwas erwärmt wurde, sorgfältig ab, ohne sie zu berühren, und trocknet. Die getrocknete Silberfläche lässt sich mit dem Finger nur schwer abreiben, sie erträgt eine vorsichtige Polirung mit Sammt und Polirroth, wodurch sie einen prachtvollen tadellosen Spiegel auch auf der vom Glase abgewendeten Seite darstellt, sie ist so dünn, dass sie gegen helles Sonnenlicht mit schön blauer Farbe durchsichtig erscheint. Nach einer anderen noch nicht näher bekannten Methode hat Liebig sehr vollkommene Spiegel zu Teleskopen herstellen lassen, bei denen die Dicke der Silberschicht $^1/_{30000}$ Linie beträgt (Steinheil[1]). Es ist von diesen ein grosser Nutzen für die Astronomie zu erwarten, da der Lichtverlust bei diesen Silberspiegeln, nach Steinheil, nur 9 Proc. beträgt, während ein Frauenhofer'sches Objectiv 23 Proc. Lichtverlust hat.

Wenn man die Silberschicht vor Beschädigung schützen will, so überzieht man sie auf der vom Glase abgewendeten Seite mit einem schwachen Firniss, oder man schlägt darauf Kupfer nieder. Liebig[2]) empfiehlt als Verkupferungsflüssigkeit weinsaures Kupferoxyd-Natron, welches er bereitet, indem er eine Lösung von 25 Thln. Kupfervitriol in 100 Thln. Wasser mit einer Lösung von 28 Loth weinsaurem Kali-Natron (Seignette Salz) in 100 Thln. Wasser mischt, und soviel kaustische Natronlauge zusetzt, dass sich der Niederschlag eben löst; die versilberte Glasplatte und eine ebenso grosse Kupferplatte werden in $^1/_2$ Zoll Abstand von einander in die Flüssigkeit gelegt und mit den Polen einer constant wirkenden Batterie verbunden. Auf ähnliche Weise werden, nach Moigno durch Power[3]) in Paris, vortreffliche Platten für Daguerre'sche Lichtbilder hergestellt, indem man auf oben beschriebene Weise einen Silberspiegel auf Glas erzeugt, hierauf galvanisch Silber, endlich Kupfer niederschlägt. Das Metall hebt sich, mit glänzender Politur versehen, leicht von dem Glase ab.

Löwe[4]) findet die Darstellung reiner Natronlauge schwierig, und empfiehlt daher zum Versilbern die Anwendung von einer Zuckerkalklösung, welche er in der Weise bereitet, dass er 50 Grm. Traubenzucker in 10 Pfd. Wasser löst, dann 20 Grm. reinen Aetzkalk darin löscht und durch Schütteln die Lösung befördert. 6 Vol. dieser Flüssigkeit mischt er mit 1 Vol. einer mit möglichst wenig Ammoniak dargestellten ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd.

Petitjean[5]) benutzt als reducirendes Mittel Weinsteinsäure. Er übergiesst $10^1/_2$ Unzen salpetersaures Silber mit $6^1/_2$ Unzen flüssigem Ammoniak. Die Mischung erwärmt sich, es bilden sich beim Erkalten Krystalle von salpetersaurem Silberoxydammoniak. Nachdem man 378 Pfd. Wasser hinzugefügt und die Lösung von der zurückbleibenden kleinen Menge Silberoxyd abfiltrirt hat, setzt man $1^1/_6$ Unze Weinsteinsäure, die in 5 Unzen Wasser gelöst wurde, hinzu, alsbald auch 15 Pfd. Wasser. Es setzen sich Krystalle von weinsaurem Silberoxyd ab, man decantirt die klare Lösung, giesst wieder 17 bis 20 Pfd. Wasser auf das zurückgebliebene weinsaure Silberoxyd, schüttelt einige Zeit gut um, decantirt aufs Neue, vermischt beide klare Flüssigkeiten, indem

---

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLVIII, S. 465. — [2]) Ebendas. Bd. CLI, S. 284. — [3]) Ebendas. Bd. CXXX, S. 42. — [4]) Ebendas. Bd. CXLI, S. 204. — [5]) Ebendas. S. 438.

man noch 5 Pfd. Wasser zufügt. Mit dieser Lösung wird das zu versilbernde Glas übergossen, welches in einem eisernen Kasten liegt, der auf dem Wasserbade steht und den man mit einem Stücke Wachstuch ausgekleidet hat. Man erwärmt auf 66° C. und erhält binnen 10 bis 20 Minuten eine Versilberung auf der ganzen Fläche. Um dieselbe zu verstärken, giesst man die erste Lösung ab und bringt eine zweite, ganz wie die erste bereitete, darauf, welcher nur statt $1^1/_6$ Unze $2^1/_3$ Unzen Weinsäure bei der Anfertigung zugesetzt wurden; nach 20 Minuten längstens ist der Silberabsatz vollendet und genügend stark. Man wäscht ihn ab, trocknet und überzieht ihn mit einem schwarzen Oelfirniss. Ein Referent über diese Versilberung bezweifelt, dass bei der grossen Verschiedenheit der Ausdehnung durch die Wärme von Glas und Silber diese Spiegelbelegung dauernd haften werde bei grösseren Stücken. Diese Befürchtung scheint bislang durch die Praxis nirgends gerechtfertigt, und es sind bereits, z. B. in Genf, Fabriken auf dies Verfahren begründet.

Masse[1]) schlägt vor das Doppelsalz von citronsaurem Magnesia-Ammoniak mit frisch gefälltem Silberoxyd und Wasser als Versilberungsflüssigkeit unter Anwendung einer schwachen galvanischen Batterie. Er bereitet eine concentrirte Lösung von Citronsäure, theilt diese in zwei Hälften, sättigt die eine mit kohlensaurer Magnesia in der Wärme so lange Aufbrausen sich zeigt, filtrirt, setzt die zweite Hälfte der Citronsäure zu, sättigt bis zur alkalischen Reaction mit Ammoniak, digerirt auf je 1 Pfd. des Doppelsalzes mit $^1/_{10}$ Pfd. frisch gefälltem Silberoxyd, setzt 3 Pfd. Wasser zu, digerirt bei gelinder Wärme, um den Ueberschuss des Ammoniaks zu verflüchtigen, verdünnt mit dem zweifachen Volumen Wasser und lässt 24 Stunden stehen. Die meisten Metalle überziehen sich beim Eintauchen in diese Flüssigkeit mit einer glänzenden Silberschicht. Wenn man einen Spiegel bilden will, umgiebt man den Rand der Glastafel mit einem Kupferstreifen und verbindet diesen, so wie eine in die Versilberungsflüssigkeit parallel eingesenkte Platinplatte mit den Polen einer schwachen galvanischen Säule.

Wagner[2]) empfiehlt aufs Neue die Anwendung ätherischer Oele zur Silberreduction, jedoch nur solcher, welche Gemenge von Aldehyden mit Kohlenwasserstoffen sind, wie Römisch-Kümmelöl und Rautenöl, aus denen man aber den Kohlenwasserstoff, der zum Absatz harziger Substanz mit dem Silber Veranlassung giebt, zuerst entfernt. Wenn man Rautenöl mit einer concentrirten wässerigen Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natron schüttelt, so scheidet sich sofort alles Caprinsäurealdehyd (s. d. Art.) in Verbindung mit zweifach-schwefligsaurem Natron ab. Dies löst man in Wasser, versetzt mit verdünnter Schwefelsäure, welche das gereinigte Oel aus der Verbindung abscheidet und frei von jeder verharzbaren Substanz liefert. In weingeistigem Ammoniak gelöst, reducirt es das Silber, indem sich Caprinsäure bildet. Sassafrasöl reducirt ebenfalls sehr gut, ist aber nicht so leicht zu reinigen.

Die Versilberung von Porcellan und Glas geschieht, wo dieselbe eine grössere Festigkeit erfordert, auf mechanischem Wege durch Einbrennen. Es bestehen hierfür sehr mannigfache Vorschriften; eine bewährte Methode ist, salpetersaure Silberlösung durch kohlensaures Ammoniak zu fällen, den Niederschlag mit destillirtem Wasser auszuwaschen, an der Luft zu

[1]) Ebendas. Bd. CLI, S. 465. — [2]) Handb. d. Technol. Bd. II, S. 355.

trocknen und 200 Thle. kohlensaures Silber mit 1 Thl. feingeriebenem basisch-salpetersauren Wismuthoxyd sorgfältig unter Terpentinöl zusammenzureiben. Das getrocknete Pulver reibt man mit Dicköl (an der Luft durch Oxydation dick und zähe gewordenem Spicköl) an, und trägt es mit dem Pinsel auf. Nach dem Trocknen wird es in der Muffel eingebrannt; das Feuer darf nicht zu stark sein, weil sich sonst bisweilen gelbe Ränder bilden. Es giebt eine Lage von mattem Silber, die sich mit dem Polirzahn von Achat, den man mit Seifenwasser benetzt, gut poliren lässt. Solche Waaren laufen leicht an, sie sind aber mit einem wollenen Läppchen, das man mit Cyankaliumlösung befeuchtet hat, auch sehr leicht zu reinigen. Rousseau[1]) hat deshalb vorgeschlagen, erst eine Silberschicht aufzutragen und einzubrennen, und diese dann mit einer ganz dünnen Goldlage zu bemalen. Wird diese dann bei starkem Feuer eingebrannt, so bildet sich oberflächlich eine Silbergoldlegirung, die bei dem schwachen Goldgehalt und der stark färbenden Kraft des Silbers weiss erscheint, und dennoch für Schwefelwasserstoff wenig empfindlich ist.

Das mechanische Belegen anderer Metalle mit Silber ist unter dem Art. Plattiren, Bd. VI, S. 609, beschrieben worden. Die galvanische Versilberung s. bei Art. Galvanoplastik, Bd. III, S. 310 ff.

Unter dem Namen oxydirtes oder galvanisirtes Silber versteht man oberflächlich mit Schwefelsilber durch Eintauchen des hoch polirten Gegenstandes in Lösungen von Schwefelalkalimetall überzogenes Silber. Man pflegt die silbernen Gegenstände meist zuerst stellenweise mit Gold auf galvanischem Wege zu verzieren, dann die durch Firniss gegen die Vergoldung geschützten Stellen ganz oder theilweise von dem Firniss zu befreien, in Schwefelleberlösung einzutauchen, abzuwaschen, sobald der gewünschte Farbenton erreicht ist, und durch Glanzschleifen zu poliren. Wenn man die Silberfläche vorher mit salpetersaurem Quecksilberoxydul amalgamirt, so wird die aus Schwefelsilber und Schwefelquecksilber bestehende tiefer eindringende Färbung fast schwarz, mit in Essig geglühtem Kupfervitriol und Salmiak kann man auf ähnliche Weise dem Silber eine braune Farbe ertheilen.

Das Silber wird auch angewandt, um das Haar zu färben, um Wäsche zu zeichnen u. s. w. (s. Art. Salpetersaures Silberoxyd d. Bd. S. 171; Schwarzbeize s. d. Bd. S. 401).

Flecken von metallischem Silber, welche durch Einwirkung von Silbersalzen auf die Haut entstanden sind oder sich in Leinen- oder Baumwollenzeug befinden, so wie die durch salpetersaures Silber, welches als Dinte zum Zeichnen von Wäsche benutzt wurde, hervorgebrachten Schriftzeichen lassen sich auf verschiedene Weise entfernen, von der Haut, wenn keine verletzten Stellen vorhanden, am bequemsten, indem man mit einem Stückchen Cyankalium die benetzte Stelle reibt oder auch nur starke Cyankaliumlösung darauf tupft. Herapath[2]) und Brieger[3]) empfehlen die Flecken mit Jodtinctur zu betupfen und das entstandene Jodsilber mit unterschwefligsaurer Natronlösung oder mit verdünnter Aetzlauge aufzulösen, sie behaupten, dass dieses Verfahren rascher zum Ziele führe. Smith[4]) findet, dass man durch eine concen-

---

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CIV, S. 204. — [2]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CVI, S. 244. — [3]) Jahrb. d. prakt. Pharm. Bd. XX, S. 90; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1850, S. 635. — [4]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CVI, S. 245.

trirte Lösung von Chlorkalk, welcher das Silber in Chlorsilber verwandle, und durch Lösen desselben in Ammoniak besser den Zweck erreiche. Richtig ist es, dass man in allen Fällen, wo die Auflösung nicht sofort vollständig gelingt, am besten thut, durch Anwendung des Lösungsmittels das oberflächlich gebildete Jod- oder Chlorsilber wegzunehmen und die Manipulation sofort zu wiederholen. Lacombe[1]) empfiehlt die Anwendung einer Mischung aus gleichen Theilen Salmiak und Quecksilberchlorid in dem zehnfachen Gewicht Wasser gelöst. *V.*

Silber, Erkennung und Bestimmung. Das Silber kann für sich wie in seinen Verbindungen sowohl auf nassem Wege, wie vor dem Löthrohr leicht erkannt werden, selbst wenn es nur in sehr geringer Menge vorhanden ist. Die löslichen Silbersalze werden in neutraler, saurer und basischer Lösung sämmtlich durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt, und das Silber fällt vollständig als Chlorsilber nieder als ein weisser käsiger Niederschlag, der sich an dem Licht leicht schwärzt und in Ammoniak leicht löslich ist. Dieser Niederschlag unterscheidet sich von dem durch Salzsäure in Quecksilberoxydulsalzen erzeugten dadurch, dass er sich nicht beim Uebergiessen mit Ammoniak schwärzt, sondern leicht auflöst; von dem in Wasser nur schwer löslichen, aber nicht unlöslichen Bleichlorid durch seine Unlöslichkeit auch in kochendem Wasser und seine leichte Auflösung in Ammoniak. Bromkalium fällt gelblich-weisses Bromsilber, unlöslich in Säuren und in verdünntem Ammoniak, löslich in concentrirtem Ammoniak. Jodkalium bildet in Silbersalzen einen gelblich weissen Niederschlag, der unlöslich ist in verdünnten Säuren, und kaum etwas löslich in concentrirtem Ammoniak. Die Niederschläge von Chlor-, Brom- und Jodsilber lösen sich leicht in Cyankalium, wie in unterschwefligsaurem Natron. Kalihydrat fällt aus den löslichen Silbersalzen Silberoxyd, welches in dem Ueberschuss des Fällungsmittels nicht löslich ist, aber von Ammoniak leicht aufgelöst wird. Einfach-kohlensaures Natron schlägt das Silber als kohlensaures Salz mit weisser Farbe nieder, die beim Ansammeln des Niederschlags sehr bald ins Gelbe übergeht. Cyanwasserstoff und Cyankalium fällen einen käsigen weissen Niederschlag von Cyansilber, derselbe löst sich nicht in verdünnten Säuren, ist jedoch in einem Ueberschuss von Cyankalium sehr leicht löslich, Säuren schlagen aus dieser Lösung wieder weisses in Säuren nicht lösliches Cyansilber nieder. Kohlensaures Ammoniak erzeugt in Silbersalzen einen gelben Niederschlag, der im Ueberschuss leicht löslich ist. Phosphorsaures Natron erzeugt in neutraler Silberlösung einen gelben Niederschlag; die überstehende Flüssigkeit reagirt sauer, in Ammoniak ist der Niederschlag leicht löslich, ebenso in Salpetersäure. Beim Neutralisiren jeder der Lösungen erscheint, so lange nicht eine sehr grosse Menge von Ammoniaksalz mit in Auflösung sich befindet, der Niederschlag stets mit der gelben Farbe wieder. Pyrophosphorsaures Natron erzeugt einen weissen, ebenfalls in freiem Ammoniak und freier Salpetersäure löslichen Niederschlag, der bei der Neutralisation der Lösung wieder mit weisser Farbe gefällt wird. Chromsaures Kali erzeugt in neutralen nicht zu verdünnten Silberlösungen einen rothen Niederschlag, der in Ammoniak, verdünnter Salpetersäure und selbst in sehr viel Wasser lös-

[1]) Ebendas. Bd. CXLVII, S. 158.

lich ist. Gelbes Blutlaugensalz giebt in den Silberlösungen einen weissen Niederschlag von Silberferrocyanür, rothes Blutlaugensalz einen braunrothen von Silberferridcyanid.

Schwefelwasserstoff fällt aus neutralen, sauren und basischen Silberlösungen alles Silber als schwarzes Schwefelsilber, welches weder in Schwefelammonium, noch in Ammoniak oder Cyankalium löslich ist.

Metallisches Zink schlägt aus allen Silberlösungen das Silber nieder, indem sich zuerst ein schwarzes Pulver darauf absetzt, dann aber scheidet sich das Silber, wenn es nicht mehr unmittelbar das Zink berührt, grau, zuletzt fast weiss aus. Auch der Niederschlag von Chlorsilber, feucht auf Zink gebracht, reducirt sich sehr schnell zu grauweissem Silberpulver, ebenso geschmolzenes Chlorsilber, bei Gegenwart von verdünnter Säure.

Blei und Zinn sollen, nach Fischer[1]), das Silber am schnellsten aus seiner salpetersauren Lösung niederschlagen, die übrigen leichter oxydirbaren Metalle fällen es in folgender Ordnung: Kadmium, Zink, Kupfer, Wismuth, Antimon, Arsen, Quecksilber. Auch Eisen, Mangan und Tellur reduciren die salpetersaure Lösung. Chlorsilber, mit Wasser übergossen, wird durch Eisen wie durch Zink reducirt. Die anderen Metalle wirken nur unter angesäuertem Wasser. Kupfer reducirt auch die Lösung von Chlorsilber in Ammoniak oder auch Chlorsilber, welches nur mit Ammoniak, aber weit weniger als zu seiner Lösung erforderlich, übergossen worden ist (E. Hornung).

Schweflige Säure in eine wässerige Lösung von salpetersaurem Silberoxyd geleitet, erzeugt einen weissen Niederschlag von schwefligsaurem Silberoxyd, welches nur wenig löslich in Wasser ist. Kocht man die Flüssigkeit, so zerfällt das Salz in metallisches Silber und schwefelsaures Salz; bleibt ein Ueberschuss von schwefliger Säure in der Flüssigkeit, so trübt sie sich bei längerem Stehen aufs Neue, ohne dass jedoch alles Silber ausgefällt wird. Nach Vogel soll das ausgeschiedene Silber meist Schwefelsilber enthalten.

Die unterschweflige Säure hat eine sehr grosse Verwandtschaft zu Silberoxyd, das entstehende Salz ist aber sehr leicht zersetzbar, indem sich Schwefelsilber und schwefelsaures Salz bildet. Trägt man in die Lösung von unterschwefliger Säure, die man erhält, wenn unterschwefligsaurer Baryt mit Schwefelsäure eben zerlegt wird, Chlorsilber, so löst sich dieses sofort, und die Flüssigkeit nimmt den eigenthümlich süssen Geschmack des unterschwefligsauren Silberoxyds an. Versetzt man die filtrirte Lösung mit Alkohol, so schlägt sich unterschwefligsaures Silberoxyd nieder, das Salz zerfällt leicht in Schwefelsilber und schwefelsaures Silberoxyd. Giesst man in eine verdünnte salpetersaure Silberlösung allmälig unterschwefligsaure Natronlösung, so bildet sich zuerst ein weisser Niederschlag, der sich beim Umrühren löst, setzt man mehr von dem Fällungsmittel hinzu, aber nicht soviel, dass alles Silbersalz zersetzt wird, so bildet sich ein grauer Niederschlag. Die Flüssigkeit schmeckt süss nach aufgelöstem unterschwefligsauren Silberoxyd, und wird durch Salzsäure und Chlorüre nicht gefällt.

Phosphorige Säure reducirt die löslichen Silbersalze besonders rasch beim Erwärmen. Eisenoxydulsalze schlagen Silber aus seinen

---

[1]) Pogg. Annal. d. Phys. Bd. VI, S. 43.

Lösungen nieder, indem sie sich oxydiren, kocht man aber die Oxydsalzlösung mit dem Silberpulver, so löst sich dieses wieder unter Reduction des Eisenoxydsalzes zu Oxydul.

Der Auszug von Galläpfeln bringt nicht sogleich einen Niederschlag in Silbersalzlösung hervor, bei längerem Stehen oder rascher beim Erwärmen scheidet sich metallisches Silber als schwarzes Pulver ab, oder überzieht als eine glänzende schwarze Haut die Wände des Glases.

Tropft man Galläpfelgerbsäure in eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, so entsteht ein schwarzer Niederschlag, der bald grau wird und aus metallischem Silber besteht; giesst man aber tropfenweise salpetersaures Silberoxyd in eine Gerbsäurelösung, so entsteht ein reichlicher brauner Niederschlag, der in verdünnter kalter Salpetersäure mit gelber, in Ammoniak mit rothbrauner Farbe löslich ist. Essigsäure löst diesen Niederschlag nicht, und nach der Behandlung hiermit ist er auch in Ammoniak unlöslich.

Die Lösung von Gallussäure wird durch salpetersaures Silberoxyd nicht sofort gefällt, aber wenn die Mischung stehen bleibt, scheiden sich allmälig Flittern von metallischem Silber ab und die Lösung wird braunroth. Gallussaures Alkali fällt aus salpetersaurer Silberoxydlösung einen schwarzen Niederschlag, der in Ammoniak und kalter Salpetersäure unlöslich ist, in warmer Säure sich aber mit rothbrauner Farbe löst.

Pyrogallussäure reducirt die Silbersalze sogleich.

Schmilzt man Silbersalze mit etwas Soda, so erhält man schöne, weissglänzende Silberkugeln. In Borax auf Platindraht in der äusseren Flamme behandelt, werden die Silberoxydverbindungen und zum Theil auch Silber selbst gelöst und das Glas wird opalartig oder milchweiss, während ein Theil des Silbers metallisch bleibt. In der inneren Flamme findet vollständige Reduction statt. Phosphorsalz liefert damit in der oxydirenden Flamme ein gegen Tageslicht gehalten gelblich, gegen Kerzenlicht röthlich durchscheinendes Glas. Bei grösserem Silbergehalt erscheint das Glas opalartig.

In Silbermünzen erkennt man ihre Echtheit und den Silbergehalt, indem man dieselben auf dem Probirstein streicht, die Farbe des Striches mit dem von Probirnadeln mit bekanntem Silbergehalt (s. 2te Aufl. Bd. I, S. 52) vergleicht, durch einen Tropfen Salpetersäure löst und dann einen Tropfen Kochsalzlösung hinzufügt, welche Chlorsilber niederschlägt. Aus der Menge und Feinheit oder der flockigen Beschaffenheit des Niederschlages lässt sich annähernd der Silbergehalt schätzen. Runge [1]) hat gezeigt, dass, wenn man Silber oder Silberlegirungen, die mindestens die Hälfte ihres Gewichtes an Silber enthalten, mit einer Lösung von $1^1/_2$ Thl. saurem chromsauren Kali in 16 Thln. Wasser und 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure betupft, sofort ein purpurrother sehr charakteristischer Fleck von chromsaurem Silberoxyd entsteht; Neusilber, Zinn und Kupfer bleiben unter dieser Flüssigkeit blank. Die anderen gewöhnlichen Metalle werden zwar angegriffen, aber nicht roth. Bei geringhaltigen Legirungen ist die Probe nicht anwendbar, wenn dieselben aber auf der Oberfläche durch das Ansieden mit einer

---

[1]) Polyt. Centralbl. 1848, S. 270; Dingl. polyt. Journ. Bd. CVIII, S. 464.

Schicht Silber bedeckt sind, zeigt sich bei Berührung mit Chromsäure der rothe Fleck sofort.

Die quantitative Bestimmung des Silbers ist wegen des Verhaltens von Chlorsilber, welches in mässig sauren Lösungen vollkommen unauflöslich ist, im Allgemeinen sehr einfach und leicht. Man versetzt die mit etwas Salpetersäure sauer gemachte Lösung von Silber so lange mit reiner Salzsäure, als noch ein Niederschlag entsteht, und fügt dann noch etwas mehr dieser Säure hinzu. Die Lösung ist vorläufig mit Salpetersäure anzusäuern, weil das Chlorsilber sich besser aus der sauren Lösung absetzt und ein etwa vorhandener Ueberschuss an Ammoniak seine Fällung gänzlich verhindern würde. Einen sehr grossen Ueberschuss von Salzsäure zu einer concentrirten Silberlösung zuzusetzen, muss man vermeiden, weil das Chlorsilber in starker Salzsäure nicht unlöslich ist (s. Art. Silberchlorid). Man hat übrigens hierdurch keinen grossen Fehler zu befürchten, weil die Löslichkeit schon bei mässiger Verdünnung sehr gering wird, namentlich in der Kälte. Chlorkalium, Chlornatrium oder Chlorammonium zur Fällung zu verwenden, ist nicht räthlich, weil bei Anwendung eines bedeutenden Ueberschusses, namentlich des letzten Salzes, etwas Chlorsilber gelöst bleibt. Seine Löslickeit in neutralen Flüssigkeiten, welche grössere Mengen der Verbindung des Chlors mit den Metallen der Alkalien und alkalischen Erden enthalten, ist in der Wärme noch um so viel bedeutender als in der Kälte, dass sich beim Erkalten würfelförmige Krystalle von Doppelverbindungen ausscheiden. Bei vorhandener freier Säure können diese nicht bestehen und die Löslichkeit des Chlorsilbers ist daher in angesäuerten Lösungen bedeutend geringer. Sind jene Salze in grosser Menge in einer Lösung vorhanden, so dampft man dieselbe fast bis zur Trockniss ab und erhitzt den Rückstand mit einem Ueberschuss von starker Salpetersäure. Die alkalischen Chlormetalle werden dadurch in salpetersaure Salze verwandelt, und in der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit ist das nicht zersetzte Chlorsilber sehr wenig löslich (Gay-Lussac und Liebig [1]). Mulder [2]) hat neuerdings gezeigt, dass selbst salpetersaures Natron, sowie die salpetersauren Salze von Kalk, Baryt, Magnesia und Ammoniak eine auflösende Kraft auf das Chlorsilber ausüben, auch bei Gegenwart von freier Salpetersäure und zwar um so mehr, je concentrirter die Flüssigkeit und je höher die Temperatur, so dass diese Eigenschaft beachtet werden muss, wenn völlig richtige Resultate bei der Fällung von Chlorsilber erstrebt werden. Nach Mulder lässt sich in Wasser noch $^1/_{1000000}$ Silber durch Salzsäure nachweisen, die Hälfte ist nicht mehr zu erkennen. Ebenso empfindlich ist die Reaction, wenn etwas Salpetersäure zugegen ist. Befindet sich dagegen 0,787 Grm. salpetersaures Natron in 100 C. C. Wasser und einigen C. C. Salpetersäure aufgelöst, so verursachen diese bei 15^0 bis 17^{0}C. die Lösung von 1,3 Mgrm. Chlorsilber. Wurden in derselben Flüssigkeit 2 Grm. salpetersaures Natron mehr gelöst, so blieben 2,5 Mgrm. Chlorsilber in Lösung. Wurden statt 100 C. C. Wasser 200 C. C. angewandt, so lösten sich 1,9 Mgrm. Chlorsilber in 0,787 Grm. salpetersaurem Natron. War die Temperatur der Lösung von 0,787 Grm. salpetersaures Natron in

[1]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XXV, p. 289. — [2]) Die Silberprobirmethode, chemisch untersucht von Mulder, deutsch von Grimm, Leipzig 1859, S. 29 u. 218.

100 C.C. Wasser 5° C., so lösten sich nur 0,86 Mgrm. Chlorsilber; war die Temperatur 50° C., so blieben 3,9 Mgrm. Chlorsilber gelöst. Schon Gay-Lussac [1]) hat hiervon eine Andeutung gegeben.

Man muss darauf achten, dass man zuerst etwas weniger Salzsäure zusetzt, als zur Fällung des Silbers erforderlich, weil sich dann ein flockigerer Niederschlag bildet, der den zuletzt entstehenden feinen Niederschlag beim wiederholten Umrühren einhüllt, mit sich niederreisst und so das Klarwerden der Flüssigkeit sehr befördert. Man thut gut, kalt zu fällen und die Lösung nach lebhaftem Rühren oder Schütteln 12 Stunden kalt im Dunkeln stehen zu lassen, damit sie sich völlig klärt und von dem Niederschlag abgegossen werden kann. Diesen übergiesst man mit siedendem Wasser, dem man etwas Salpetersäure zugesetzt hat, weil das Chlorsilber sonst leicht durch das Filter geht. In starker, siedender Salzsäure ist das Chlorsilber so löslich, dass beim Erkalten kleine Octaëder von Chlorsilber herauskrystallisiren, und nach Pierre [2]) bedarf 1 Thl. Chlorsilber 200 Thle. rauchende und 600 Thle. mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnte Salzsäure zur Lösung.

Das Chlorsilber sammelt man, nachdem man einige Male heisses Wasser aufgegossen und nach dem Absetzen des Niederschlages abgegossen hat, auf einem möglichst kleinen Filter, wäscht es vollends aus, trocknet, bringt das Chlorsilber so vollständig als möglich in einen kleinen tarirten Porcellantiegel, verbrennt das Filter auf dem Tiegeldeckel, wirft den kohlenfreien Rückstand dazu, erhitzt bis zum beginnenden Schmelzen und wiegt. Erst bei sehr starkem Schmelzen entweicht Chlor. War das pulverige Chlorsilber nicht ganz trocken, so spritzt es sehr leicht. Man darf das Filter beim Glühen nicht in Berührung mit Chlorsilber lassen, weil sonst etwas Silber reducirt und ein zu geringes Gewicht gefunden wird. Es ist daher nothwendig, das Chlorsilber so vollständig wie möglich vom Filter zu entfernen und das Filter, wie angegeben, für sich zu verbrennen. Um sicher zu sein, keinen Verlust an Chlor erlitten zu haben, übergiesst man die Filterasche mit einigen Tropfen Königswasser, lässt verdampfen und erhitzt zuletzt zum Schmelzen. Um das geschmolzene Chlorsilber nach dem Wägen, ohne den Tiegel zu beschädigen, leicht entfernen zu können, legt man ein Stückchen Zink oder Eisen darauf und giesst etwas angesäuertes Wasser hinzu.

Durch den Einfluss des Lichts wird das Chlorsilber schwarz und verliert eine Spur Chlor, die jedoch so unbedeutend ist, dass man es nicht leicht bei der Wägung zu bemerken im Stande ist. Bei der Beschreibung des Verfahrens zur Silberprobe auf nassem Wege werden wir jedoch sehen, dass das entweichende Chlor dort eine fehlerhafte Bestimmung veranlassen kann (s. S. 926).

Aus den angeführten Gründen kann es räthlich erscheinen, geringe Mengen von Silber bei Gegenwart von grossen Mengen Alkali oder alkalischer Erden durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium zu fällen. Hat man durch Schwefelwasserstoff gefällt und rasch auf einem gewogenen Filter filtrirt, so kann man das Schwefelsilber trocknen und wiegen, hat man aber durch Schwefelammonium den Niederschlag bewirkt, so muss man das Schwefelsilber, weil man stets die Einmengung von freiem Schwefel zu fürchten hat, mit heisser Salpeter-

[1]) Verfahren, das Silber auf nassem Wege zu probiren, bearbeitet von Liebig, Braunschweig 1833, S. 13. Note. — [2]) Journ. d. pharm. [3.] Bd. XII, S. 237.

säure digeriren, bis nur noch gelber Schwefel zurückbleibt, und die verdünnte Lösung mit Salzsäure fällen.

Löwe[1]) fällt das Silber aus der Lösung als Schwefelsilber, entfernt aber den etwa beigemengten freien Schwefel durch schwefligsaures Natron unter Zusatz von wenig unterschwefligsaurem Salz, und wägt nach dem Trocknen.

Häufig bleibt beim Glühen der Verbindungen reines metallisches Silber zurück, und kann so bestimmt werden, so namentlich in den Verbindungen mit organischen Substanzen. Es ist hier bei Luftzutritt hinreichend lange zu glühen, damit nicht Silbercarburet (s. d.) zurückbleibt, beim Behandeln mit Salpetersäure muss der Rückstand sich vollständig lösen. Manche Silberverbindungen zersetzen sich beim Glühen unter heftiger Gasentwickelung, selbst unter Feuererscheinung, und mit mehr oder weniger heftiger Detonation.

Die Trennung des Silbers von anderen Metallen hat wegen der Unlöslichkeit des Chlorsilbers keine Schwierigkeiten, da nur das Quecksilberchlorür auch so unlöslich ist. Von Quecksilberoxydul ist es daher weniger leicht als von anderen Metalloxyden zu trennen; man pflegt ersteres stets durch Digestion mit starker Salpetersäure in der Wärme in Oxyd zu verwandeln, weil das Quecksilberoxyd wegen der Löslichkeit des Quecksilberchlorids sich von dem Silberoxyd leicht durch Salzsäure trennen lässt. Es ist dabei nur zu beachten, dass Chlorsilber zwar in einer Lösung von Quecksilberchlorid sehr wenig, in einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd aber ziemlich löslich ist[2]). Man muss daher der Lösung so viel Salzsäure oder Chlornatrium zusetzen, dass nicht allein das Silber, sondern auch das Quecksilber genügend Chlor vorfindet, um sich damit in Chlorid zu verwandeln. Es setzt sich häufig aus solchen Lösungen das Chlorsilber nur sehr langsam klar ab, übrigens lässt sich das Quecksilberchlorid ohne besondere Schwierigkeit vollständig auswaschen, und das ausgewaschene Chlorsilber färbt sich dann durch den Einfluss des Lichts eben so leicht wie gewöhnlich, während, wenn das Quecksilberchlorid nicht entfernt worden ist, sich das Chlorsilber wenig oder nicht am Lichte schwärzt (s. Weiteres hierüber unten bei der Silberprobe auf nassem Wege S. 914). Setzt man der gemengten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd und Quecksilberoxyd essigsaures Natron (Gay-Lussac) oder Ammoniak und Essigsäure zu (Levol), so bildet sich salpetersaures Alkali und essigsaures Quecksilberoxyd. In letzterem ist das Chlorsilber sehr wenig löslich, und es reicht dann aus, wenn nur soviel Salzsäure zugeführt wird, als zur Bildung des Chlorsilbers Verwendung findet.

Wenn Silber zugleich mit Quecksilber, Kupfer, Blei, Wismuth und Kadmium vorkommt, so trennt man das Blei und Wismuth, indem man die salpetersaure Lösung mit kohlensaurem Natron eben sättigt und alsdann so viel Cyankaliumlösung hinzufügt, bis die anderen Metalle gelöst sind, und nur kohlensaures Blei und Wismuthoxyd zurückbleiben, freilich durch Auswaschen nicht ganz von Alkali zu befreien. Durch Uebersättigen des Filtrats mit verdünnter Salpetersäure wird unlösliches Cyansilber gefällt (Fresenius und Haidlen). Das

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXVII, S. 73. — [2]) Wackenroder, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLI, S. 317, u. Liebig, ebendas. Bd. LXXXI, S. 128.

Cyansilber muss bei vollem Luftzutritt anhaltend geglüht werden, weil sonst leicht Paracyansilber davon eingeschlossen wird und unzersetzt bleibt.

Von dem Wismuth kann man das Silber in Lösungen auch durch kohlensaures Ammoniak trennen, welches, im Ueberschuss zugesetzt, Silber leicht löst, das kohlensaure Wismuth zurücklässt.

Von Blei lässt sich das Silber, wenn wenig Blei vorhanden, bei genügender Verdünnung der Lösung durch Salzsäure, die man nicht in beträchtlichen Ueberschuss zufügt, wohl trennen. Leichter noch, wenn man essigsaures Natron zusetzt, weil das Chlorblei darin viel löslicher ist. Chlorsilber und Chlorblei lassen sich aber auch gut von einander durch Ammoniak trennen, wenn man nur beachtet, dass der Niederschlag frisch und bei Lichtabschluss gefällt worden ist. Die Abscheidung des Bleies durch Schwefelsäure ist nicht zu empfehlen wegen der Schwerlöslichkeit des schwefelsauren Silbers.

Die Trennung des Silbers von Quecksilber und Wismuth im metallischen Zustande lässt sich sehr gut bewerkstelligen, wenn man die Legirung in eine Kugelröhre bringt und Chlorgas in der Hitze darüber leitet, wobei die Chloride von Quecksilber und Wismuth sich verflüchtigen. Antimon und Arsen werden auf dieselbe Weise leicht als flüchtige Chloride ausgetrieben. Will man dann das Chlorsilber in metallisches Silber verwandeln, so leitet man in derselben Kugelröhre Wasserstoff darüber und erhitzt.

Von den in Schwefelammonium löslichen Schwefelmetallen kann das Silber durch jenes Lösungsmittel getrennt werden, wenn der Fällung durch Salzsäure aus der verdünnten Lösung irgend ein Grund entgegenstehen sollte und man es daher als Schwefelsilber gefällt hat.

Von allen unedlen Metallen wird das Silber auch häufig durch das Abtreiben auf der Capelle (s. 2te Aufl. Bd. I, S. 50 u. 1ste Aufl. Art. Probiren Bd. V, S. 657) jedoch ohne grosse Genauigkeit (2te Aufl. Bd. I, S. 58) getrennt. Finden sich in anderen Substanzen sehr kleine Mengen von Silber, so ist dennoch ihre Nachweisung oft auf keine Art leichter und sicherer als durch die Cupellation (Malaguti und Durocher [1]).

Diese in den Münzstätten früher allein übliche Bestimmungsmethode des Silbers ward 1830 durch die von Gay-Lussac vorgeschlagene maassanalytische ersetzt, die er vollkommen ausgebildet in einer für die Praxis der Münzstätten berechneten Form [2]) mittheilte. Dieselbe gestattet, mit Schnelligkeit die Menge des in einer Legirung enthaltenen Silbers mit einer sehr grossen Genauigkeit auf so leichte Weise zu bestimmen, dass selbst in chemischen Arbeiten wenig Geübte dieselbe leicht erlernen, und nur in ganz einzelnen Fällen sind besondere Hindernisse bei der Analyse von Legirungen nach dieser Methode zu überwinden. Es ist ein glänzender Beweis für die Brauchbarkeit der Methode, dass sie in 25 Jahren keine Abänderung erfahren und dass kaum Bemerkungen dazu gemacht werden konnten. Aber in neuester Zeit hat Mulder [3]) eine Reihe von Beobachtungen veröffentlicht und

---

[1]) Compt. rend. T. XXIX, p. 689; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1849, S. 629.

[2]) Instr. sur l'essai des mat. d'argent par la voie humide, Paris 1832, par Gay-Lussac; Deutsch: Vollständiger Unterricht über das Verfahren von Gay-Lussac, Silber auf nassem Wege zu probiren, bearbeitet von Liebig, Braunschweig 1833.

[3]) Die Silberprobirmethode, chemisch untersucht von Mulder, übersetzt von Grimm, Leipzig 1859.

mit Erläuterungen versehen, die die grösste Aufmerksamkeit verdienen, weil sie einmal wissenschaftlich manche Umstände erklären und begründen, die von vielen Probirern wahrgenommen und zu vermeiden versucht wurden, ohne dass sie sich genaue Rechenschaft darüber zu geben vermocht hätten; andererseits aber weil sie zeigen, bis zu welcher Genauigkeit man mit der Gay-Lussac'schen Probirung auf nassem Wege gelangen kann, wenn man alle leicht zu vermeidenden schädlichen Einwirkungen beseitigt. Es ist mit Bestimmtheit die Richtigkeit der Probe bis auf $^1/_{10}$ Mgrm. zu garantiren, wenn man keine der vorgeschriebenen Vorsichtsmaassregeln versäumt.

Das Gay-Lussac'sche Verfahren besteht im Wesentlichen darin, dass man sich eine Normal-Kochsalzlösung bereitet, welche, bei einer bestimmten Temperatur gemessen, in 100 C.C. soviel Chlornatrium enthält, dass dadurch genau 1,000 Grm. chemisch reines Silber in Salpetersäure gelöst in Chlorsilber verwandelt wird. Man stellt sich ferner durch Vermischen von 100 C.C. der Normalkochsalzlösung mit 900 C.C. destillirtem Wasser die Zehntel-Kochsalzlösung dar, und bedarf ausserdem noch einer Zehntel-Silberlösung, welche 1,000 Grm. reines Silber in Salpetersäure und soviel Wasser gelöst enthält, dass das Volumen der Flüssigkeit 1000 C.C. oder = 1 Liter ist. Die Zehntel-Kochsalzlösung und die Zehntel-Silberlösung besitzen in gleichem Volumen gleiche Stärke, so dass 1 C.C. der letzteren 1 Mgrm. Silber enthält und 1 C.C. von ersterer genau 1 Mgrm. Silber zu fällen vermag.

Man löst 1,000 Grm. chemisch reines Silber in einem mit einem Glasstöpsel verschliessbaren Glase auf, ferner in einem zweiten Glase so viel von der quantitativ zu bestimmenden Silberlegirung, dass darin annähernd 1 Grm. reines Silber enthalten ist, und giebt in jedes der beiden Gläser 100 C.C. der Normal-Kochsalzlösung. Aus der genau 1,000 Grm. reines Silber enthaltenden Lösung wird dadurch alles Silber als Chlorsilber abgeschieden sein, und dieses setzt sich, wenn heftig geschüttelt worden, sofort als käsiger Niederschlag aus der Flüssigkeit ab, die vollkommen klar darüber steht. Aus der zu untersuchenden Lösung wird man, falls sie etwas mehr als 1,000 Grm. Silber enthielt, durch vorsichtigen Zusatz von der Zehntel-Kochsalzlösung noch Silber als Chlorsilber fällen können und seine Menge nach Milligrammen erfahren, wenn man die Anzahl der Cubikcentimeter-Zehntel-Kochsalzlösung zählt, die man noch verwenden muss, um alles Silber zu fällen. Im Falle die abgewogene Menge der Probe weniger Silber als 1,000 Grm. enthielt, wird man zuviel Normal-Kochsalzlösung zugesetzt haben und die Menge des Silbers, welches fehlte, in Milligrammen ermitteln können, indem man die Cubikcentimeter-Zehntel-Silberlösung notirt, welche bei allmäligem Zusetzen noch eine Trübung der durch Schütteln klar gemachten Flüssigkeit hervorbrachte. Die erste Probe dient nur als Controle für den zweiten eigentlichen analytischen Versuch, sie zeigt, dass die Normallösung bei der gerade stattfindenden Temperatur und dem sonstigen Verhältnisse genau und richtig gestellt war, oder wenn man durch Zusatz von Zehntel-Kochsalzlösung noch Niederschläge in der Controlprobe erzeugen konnte, dass die Normallösung nicht genug Kochsalz enthält und dass man hiernach das Resultat bei der eigentlichen Probe corrigiren muss.

Auf den ersten Anblick scheint gegen diese Methode der Umstand

eine gewichtige Einwendung zu gestatten, dass man den Gehalt der zu untersuchenden Legirung an Silber bis auf wenig Tausendtheile bereits kennen muss. In vielen Fällen hat dies in den Münzstätten keine Schwierigkeit, sofern man eben sehr häufig, wie bei der Probirung von Geldsorten, bei den Tiegel- und Stockproben der neu zu fertigenden Münzen den Silbergehalt ganz annähernd kennt. Bei Probirung der anzukaufenden Metalle aber ist dies oft nicht entfernt der Fall. Auch bei der Cupellation war eine annähernde Kenntniss des Silbergehaltes erforderlich (2. Aufl. Bd. I, S. 57), aber da eine Annäherung bis auf etwa 10 oder 15 Proc. genügte, so konnte man sich der Strichprobe auf dem Steine (Bd. I, S. 52) bedienen. Für die nasse Probe muss man den Silbergehalt bis auf 5 bis 6 Tausendtheile genau kennen, dazu reicht weder die Strichprobe und noch weniger Karmarsch's [1]) hydrostatische Probe aus, welche letztere zu sehr falschen Annahmen führt (s. unten S. 957).

Man hat deshalb bisher an den meisten Orten eine Vorprobe durch Cupellation empfohlen. In Münzstätten, wo man wegen der Goldproben und des goldhaltigen Silbers den Probirofen häufig im Gange hat, ist dies nicht unbequem, und hat den Vortheil, dass man etwaigen Goldgehalt dabei sofort bestimmen kann. Uebrigens aber ist es bei weitem am bequemsten, sich der titrirten Kochsalzlösung auch zur Vorprobe zu bedienen. Man bedarf nur einer in $^1/_5$ C. C. getheilten Glasröhre mit Quetschhahn von etwa 100 C. C. Inhalt, um binnen wenigen Minuten bis auf 1 oder 2 Tausendtheile genau den Silbergehalt zu bestimmen. Man bringt in ein etwa 150 C. C. fassendes mit eingeschliffenem Glasstöpsel versehenes cylindrisches Glas, wie solche bei der nassen Silberprobe überhaupt gebräuchlich sind, 1,000 Grm. der zu prüfenden Legirung (weiss man, dass dieselbe unter $^{250}/_{1000}$ Silber enthält, so nehme man 2,000 Grm.), giesst darauf 7 Grm. Salpetersäure von 30^0 B., löst in der Wärme auf, und lässt so lange von der Kochsalzlösung, die sich in der graduirten in $^1/_5$ C. C. getheilten Röhre befindet, zulaufen, bis man keinen Niederschlag mehr bemerkt. Anfangs, wo sich ein dicker käsiger Niederschlag bildet, kann man etwa 10 C. C. auf einmal zulassen, darauf umschwenken und dann annähernd 1 C. C. einlaufen lassen. An dem Aussehen des Niederschlags erkennt sofort jeder Geübte, ob noch viel Silber in Lösung ist, oder ob er vorsichtiger zusetzen muss. Bringen einige Tropfen in der trüben Flüssigkeit nur noch eine dünne milchähnliche Trübung hervor, so setzt man den Glaspfropf auf und schüttelt einen Augenblick heftig. Die Flüssigkeit wird vollkommen klar. Jetzt setzt man nur tropfenweise zu und klärt durch Schütteln nochmals, wenn das blosse Umschwenken die Flüssigkeit nicht mehr hinreichend klärt, um die Wirkung der Normalsalzlösung genau unterscheiden zu können. Man fügt auf diese Weise so lange von derselben hinzu, bis man keinen Niederschlag mehr sieht, und überzeugt sich dann, wieviel man die Grenze überschritten hat, indem man aus einer graduirten Röhre mit Quetschhahn so lange Zehntel-Silberlösung zutröpfelt, als diese noch Trübung veranlasst. Bei einiger Uebung wird man es leicht dahin bringen, die Menge des Kochsalzes stets nur um den Werth von Zwei-, höchstens Dreitausendtheilen Silber zu gross zu

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLIII, S. 191; Dingl. polyt. Journ. Bd. CVIII, S. 278.

nehmen. Das Titriren beansprucht keine 5 Minuten Zeit und genügt allen Anforderungen.

Bisweilen enthält das zu probirende Silber Quecksilber, Wismuth, Antimon, Zinn oder Blei. Sind von den drei letzteren Metallen nur geringe Mengen vorhanden, so stören sie die Probe nicht. Ist viel Zinn oder Blei zugegen, so bleibt nichts übrig, als die Legirung in concentrirter kochender Schwefelsäure zu lösen. Das Zinn bleibt dann bei dem Zusatz von Kochsalz gelöst und stört gar nicht; war gleichzeitig Gold vorhanden, so bleibt es ungelöst, und ist daher nicht hinderlich, wie bei der Lösung in Salpetersäure durch Bildung von Cassius'schem Purpur, der die Flüssigkeit trübt. Einigermaassen störend bleibt es aber, dass das Chlorsilber viel schwefelsaures Blei nicht einzuhüllen und mit sich niederzureissen vermag, weshalb dann die Flüssigkeit trübe bleibt, und das Ende der Fällung des Silbers durch Kochsalz schwierig zu beobachten ist.

Ist die Menge des Antimons bedeutend, so setzt man der salpetersauren Lösung Weinsäure zu. Die Lösung bleibt bei dem Versuche alsdann klar. Mit Wismuth muss man ebenso verfahren, weil sich sonst Wismuthoxychlorid bildet, was einen Theil des Kochsalzes für sich in Anspruch nimmt und die Flüssigkeit so stark trübt, dass kein Beobachten mehr möglich ist. Sollte man, nachdem die Normal-Kochsalzlösung bereits zugesetzt ist, zweifelhaft sein, ob Wismuth gegenwärtig, so löst man das Chlorsilber in Cyankalium, welches das Wismuthoxychlorid zurücklässt.

Ist Quecksilber auch nur in geringer Menge vorhanden, so hindert es die richtige Titrirung des Silbers, indem sich Quecksilberchlorid bildet, wenn mehr Chlornatrium zugesetzt wird, als eben zur Fällung des Silbers genügt. Man kann aber den Punkt, wo alles Silber eben gefällt ist, nicht beobachten, weil Chlorsilber in salpetersaurem Quecksilber sehr löslich ist. Hat man nur soviel Kochsalz zugesetzt, dass gerade alles Silber in Chlorsilber übergeführt werden konnte, so entsteht auf Zusatz von mehr Kochsalzlösung doch noch eine Trübung, indem sich Quecksilberchlorid bildet, worin das Chlorsilber nicht löslich ist und deshalb sich nun erst abscheidet (s. oben S. 910). Der Zusatz von essigsaurem Natron oder von Ammoniak und Essigsäure zu der salpetersauren Lösung veranlasst die Bildung von essigsaurem Quecksilberoxyd, worin das Chlorsilber nicht löslich ist, und gestattet daher die Titrirung auch von quecksilberhaltiger Silberlösung mit Kochsalz. Das Vorhandensein von Quecksilberchlorid neben Chlorsilber erkennt man leicht an der geringeren Färbung, welche letztere in diesem Falle durch das Licht erleidet. Es kann jedoch mit Wasser alles Quecksilberchlorid leicht ausgewaschen werden. Alsdann färbt sich auch das Chlorsilber wieder leicht durch das Licht. Quecksilberchlorür bietet diesen Schutz gegen die zersetzende Wirkung des Lichts für Chlorsilber nicht.

Enthalten Legirungen mehr als $^1/_6$ Gold oder Platin, so muss man sie vor der Behandlung mit mehr Silber legiren und dieses dann bei der Berechnung abziehen, weil sonst Silber in dem unlöslichen Metalle eingeschlossen bleibt. Alle anderen Metalle werden entweder leicht von der Salpetersäure gelöst, ihre Chloride sind in Wasser löslich und ihre Salze üben keine lösende Wirkung auf das Chlorsilber; oder sie sind wie das Gold unlöslich in Salpetersäure und bleiben mit

dem entstehenden Chlorsilberniederschlage gemengt. Will man das Gold hierbei noch bestimmen, so löst man das Chlorsilber in Ammoniak und sammelt das Gold auf einem kleinen Filter, glüht und wiegt es. Es ist hierbei nur zu bedenken, dass, wenn das Licht zersetzend auf das Silberchlorid gewirkt und Silberchlorür gebildet hat, durch Ammoniak das letztere in Chlorid und metallisches Silber zerlegt wird, und dass man deshalb das Gold, welches man von Chlorsilber, das von der Einwirkung des Lichts leicht verändert worden sein kann, trennen will, nachdem man es mit Ammoniak von allem Chlorsilber befreit hat, nochmals mit Salpetersäure extrahiren muss, um die letzten Spuren von Silber zu entfernen. Platinhaltige Lösungen kann man, wenn nur das Silber bestimmt werden soll, recht wohl in Salpetersäure lösen und mit Kochsalzlösung titriren; das sich ganz oder theilweise lösende Platin stört die Fällung des Chlorsilbers nicht, so wenig wie die anderen seltenen, bisweilen in dem Silber neben Platin vorkommenden Metalle, Iridium, Palladium u. s. w. Aber es ist nicht gut, das Chlorsilber aus dem Rückstand von Platin mit Ammoniak ausziehen zu wollen. Man thut, wenn man das Platin bestimmen will, besser, eine Lösung des Silbers in Schwefelsäure vorzunehmen und das zurückbleibende Platin gut auszuwaschen. Ist in dem Silber, wie häufig der Fall, eine Spur von Schwefelsilber enthalten, so löst sich dieses in verdünnter Salpetersäure kaum, concentrirte aber löst dasselbe auf.

Mohr [1]) hat vorgeschlagen, die Kupfersilberlegirung in Salpetersäure zu lösen, mit einem Ueberschuss von Normal-Kochsalzlösung zu versetzen, mit kohlensaurem Natron zu übersättigen und zu kochen, bis alles Kupferoxyd schwarz geworden und ausgeschieden sei; endlich die Flüssigkeit mit soviel Wasser zu verdünnen, dass sie 150 C. C. Raum einnimmt, absetzen zu lassen, 50 C. C. klar heraus zu pipettiren, zwei Tropfen chromsaure Kalilösung zuzufügen und nun so lange Zehntelsilberlösung aus einer sehr engen Maassröhre zuzusetzen, bis sich eben rothes chromsaures Silberoxyd zu zeigen beginnt. Dies Verfahren gestattet bei weitem nicht die Genauigkeit, welche mit dem Gay-Lussac'schen leicht erreicht wird, und schliesst in jeder der neu hinzugefügten Manipulationen einen neuen Grund zu Fehlern ein. Als Vorprobe, um den Gehalt annähernd zu bestimmen, würde nichts dagegen einzuwenden sein, aber dazu genügt, wie Mohr selbst (l. c. S. 42) anerkennt, ganz vollkommen das Titriren der salpetersauren Lösung mit Normal-Kochsalzlösung, und dies gelingt schneller und giebt mindestens ebenso genaue Resultate.

Die Normal-Kochsalzlösung bereitet man am leichtesten auf folgende Weise. Man nimmt reines durchsichtiges Steinsalz in groben Stücken oder, in Ermangelung desselben, Kochsalz des Handels. Letzteres muss gereinigt werden, indem man es in möglichst wenig Wasser löst und so lange mit Barythydratlösung versetzt, als dadurch ein Niederschlag entsteht. Diesen lässt man absetzen, leitet etwas Kohlensäure in die klare Flüssigkeit, um den überschüssig zugesetzten Baryt und den aus Gyps freigewordenen Kalk zu fällen, kocht dann die Lösung einige Zeit, lässt absetzen und filtrirt. Die klare Kochsalzlösung dampft man ein, bis sich eine merkliche Quantität Salz ab-

[1]) Lehrb. der Titrirmethode 1855, Bd. II, S. 54.

geschieden hat, und füllt die concentrirte Lösung sofort in eine Flasche, um sie, vor Staub geschützt, erkalten zu lassen. Einfacher stellt man sich jetzt reines Kochsalz dar durch Sättigen von kohlensaurem Natron (durch Erhitzen von doppelt-kohlensaurem Natron erhalten) mit reiner Salzsäure, Abdampfen der Lösung und Erhitzen des Rückstandes zur Verjagung aller freien Säuren. Die concentrirte Kochsalzlösung, welche vollkommen gesättigt ist und zwischen 10° und 20° C. in je 100 C.C. 31,84 Grm. Chlornatrium enthält (Liebig[1]), verdünnt man mit soviel destillirtem Wasser, dass 100 C.C. der verdünnten Lösungen 1,000 Grm. Silber zu fällen vermögen. Dies ist der Fall, wenn 0,5417 Grm. Chlornatrium in 100 C.C. der Lösung enthalten sind ($Ag : Na Cl = 108 : 58,5 = 1,000 : 0,541666$). Da hiernach 0,541666 Gramm Chlornatrium 1 Grm. Silber niederzuschlagen vermögen, so können 31,84 Grm. des Chlorids 58,7815 Grm. Silber fällen, und es müssen die 100 C.C. gesättigter Salzlösung mit 5778,15 C.C. Wasser verdünnt werden, um 5,87815 Liter Flüssigkeit zu erhalten, von der je 100 C.C. gerade so viel Chlornatrium enthalten, um 1,000 Grm. aufgelöstes Silber in Chlorsilber zu verwandeln.

Da man sich nicht begnügen darf, die Normallösung nur nach den angegebenen Verhältnissen aus gesättigter Kochsalzlösung und Wasser zu mischen, sondern durch einige Versuche sich überzeugen muss, ob 100 C.C. der Lösung auch genau 1,000 Grm. chemisch reines Silber fällen, und wenn dies nicht der Fall, dieselbe durch weiteren Zusatz von reinem Wasser oder Kochsalzlösung genau auf die verlangte Stärke bringen muss, womit nicht unbedeutende Arbeit verbunden ist, so thut man gut, sich eine grössere Menge Normallösung auf einmal zu bereiten. Man wählt dazu zweckmässig einen gut gereinigten Schwefelsäureballon, giebt 50 Liter destillirtes Wasser hinein, setzt dann 1 Liter gesättigter Kochsalzlösung zu, spült die Literflasche sowie den Trichter, den man zum Eingiessen benutzt hat, mit $7^3/_4$ Liter Wasser nach, legt eine dünne Platte vonvulcanisirtem Kautschuk auf die Oeffnung und schliesst mit einem leicht einzusetzenden Kork. Man vermeidet hierdurch, dass kleine Stückchen desselben abbröckeln und in die Flüssigkeit fallen. Das Umschütteln der Lösung, um die vollständigste Mischung zu erzielen, ist in diesen Korbflaschen leicht zu bewerkstelligen. Sie sind meistens so gross, dass noch genügend leerer Raum bleibt, um bei Anwendung der genannten Menge, die für 500 Proben fast ausreicht, ein heftiges Schütteln zu gestatten. Mit der gut gemischten Flüssigkeit spült man die zu den Proben zu benutzende 100 C.C. haltende Pipette (s. u.) aus, füllt dieselbe bis an die Marke und lässt die Flüssigkeit in ein Schüttelglas ablaufen, worin man 1,000 Grm. chemisch reines Silber mit der erforderlichen Genauigkeit abgewogen und in 6 bis 8 C.C. Salpetersäure von 32° B. in der Wärme aufgelöst hat. Fände man, dass die 100 C.C. der Kochsalzlösung nicht allein 1,000 Grm. Silber vollständig gefällt hätten, sondern dass man noch z. B. $3^1/_2$ C.C. der Zehntel-Silberlösung nach und nach zusetzen und die Fällung des darin enthaltenen Silbers beobachten konnte, so müsste die Lösung offenbar noch verdünnt werden. 100 C.C. derselben vermöchten 1,0035 Grm. Silber

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXV, S. 300. Das specifische Gewicht einer Lösung von ganz reinem Steinsalz ist bei 15° C. = 1,2043; diese Lösung enthält 26,428 Proc. Chlornatrium.

zu fällen. Es würden hiernach 99,651 C. C. der Lösung 1,000 Grm. Silber zu fällen im Stande sein, und es müssen deshalb auf je 99,651 C. C. 0,349 C. C. Wasser oder auf die ganze Masse von 58750 C. C., welche in dem Ballon enthalten sind, 205,8 C. C. Wasser zugesetzt werden, um die geforderte Stärke zu bekommen. Es ist stets besser, sich so einzurichten, dass man Wasser zusetzen muss, als dass man gesättigte Kochsalzlösung zuzufügen gezwungen ist, weil sehr geringe Mengen der letzteren nicht mit Genauigkeit abgemessen werden können und auch schwieriger ohne Verlust einzufüllen und genügend zu vermischen sind. Man stellt nun mit der adjustirten Flüssigkeit genau denselben Versuch nochmals an und corrigirt den Gehalt nöthigenfalls nochmals. Es ist aber dann wünschenswerth, dass die Lösung eher etwas zu schwach als zu stark sei.

Gay-Lussac hat die grosse Vorrathsflasche unmittelbar auf die in beistehender Fig. 80 gezeichnete Weise mit der Maasspipette in Verbindung gesetzt. Es entspringen hieraus eine Menge von Nachtheilen und Unbequemlichkeiten. Ist das Gefäss *V* von Glas und am Boden mit einer Tubulatur versehen, so ist es bei der bedeutenden Grösse schwer zu handtiren und sehr zerbrechlich. Man kann freilich leicht, statt durch eine Oeffnung am Boden das Abflussrohr eintreten zu lassen, durch die obere Oeffnung einen bis an den Boden reichenden Heber einführen, sich dann auch einer gewöhnlichen Schwefelsäureflasche im Korbe bedienen, und statt die Röhre *u* bis auf den Boden des Gefässes zu führen, um dadurch den Luftzutritt beim Abziehen der Flüssigkeit zu gestatten, nur ein kleines Wasserventil, Fig. 81 oder 82, in den Kork setzen. Bei Anwendung der Röhre *u* tritt nämlich der Uebelstand ein, dass, wenn bereits der grössere Theil der Flüssigkeit verbraucht ist, sich daher viel Luft in dem Gefässe befindet, bei Steigerung der Temperatur die Luft sich so stark ausdehnt, dass bisweilen viel Flüssigkeit aus dem oberen Ende von *u* herausgetrieben wird, die Umgebung beschmutzt, und verloren geht. Gay-Lussac hatte deren Anwendung auch nur bei kupfernen, innen mit Asphaltlack überzogenen Vorrathsgefässen empfohlen, und schloss dieselbe dann mit einer Schraube solange der Zutritt frischer Luft nicht erforderlich erschien. Kupferne Gefässe sind aber jedenfalls zu vermeiden. Ein anderer grosser Uebelstand der unmittelbaren Verbindung der grossen Vorrathsflasche mit dem Titrirapparat besteht in

Fig. 80.

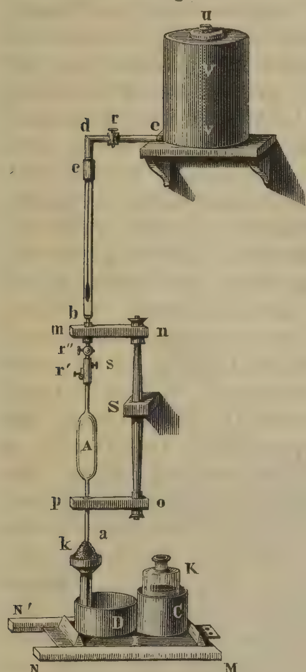


Fig. 81.

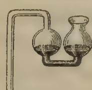
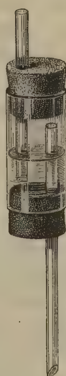


Fig. 82.



der Schwierigkeit, die Flüssigkeit, wenn sie sich bedeutend abgekühlt hat, wieder auf die geeignete Temperatur zu erwärmen, oder, wie dies im Sommer bisweilen wünschenswerth ist, dieselbe abzukühlen. Gay-Lussac hat deshalb auch vorgeschlagen, eine dreihalsige Flasche von geeigneter Grösse aus der Vorrathsflasche zu füllen, in die eine Oeffnung einen Heber einzusetzen, der bis auf den Boden reicht, und mit dem anderen Ende mit der Pipette *A* verbunden ist; in die zweite Oeffnung ein Thermometer einzusenken und die dritte nach der Füllung mit Normal-Kochsalzlösung zu verschliessen, den ganzen Apparat aber in ein metallenes Gefäss zu stellen und durch eine untergesetzte Spirituslampe zu erwärmen. Bequem ist es, die dreihalsige Flasche in ein Gefäss zu stellen, welches so gross ist, dass es mehrmals soviel Wasser fasst als die Flasche. Es erhält an zwei diametral entgegengesetzten Stellen ein Paar Ohren, und wenn diese nicht viel höher reichen als die obere flache Seite der dreihalsigen Flasche, so lassen sich die Tubulaturen derselben durch zwei Holzstäbchen, welche man in die Ohren einschiebt, leicht zwischen denselben einklemmen, und zugleich wird die Flasche fest auf den Boden des Wassergefässes angedrückt, damit sie sich nicht heben kann, wenn sie nur noch wenig Kochsalzlösung enthält und viel Wasser in das äussere Gefäss gegossen wird; das letztere ist am Boden mit einem Hahn versehen, um das Wasser leicht und schnell ablassen und durch wärmeres oder kälteres ersetzen zu können. Durch diese Vorrichtung ist man im Stande, stets mit einer Lösung zu arbeiten, deren Temperatur nur wenig von der Normaltemperatur abweicht. Der grösste Uebelstand aber, der bei Benutzung grosser Vorrathsflaschen sich stets zeigt, ist, dass wenn dieselben theilweise leer geworden und die Temperatur der Umgebung sinkt, sich innerhalb an den freien Wandtheilen Wasser condensirt, auf die Lösung herabläuft und sich, weil es leichter ist, nicht damit mengt, sondern obenaufschwimmt. Man bemerkt nicht leicht das Stärkerwerden der Lösung solange noch eine ansehnliche Menge vorhanden; sehr überrascht ist man dagegen bisweilen von der Beobachtung, dass die letzten Theile der Lösung gar nicht mehr dem ursprünglichen Titer entsprechen. Deshalb ist es besser, die grosse Vorrathsflasche auf einen Schemel zu stellen, dieselbe mit einem Kork zu verschliessen, der ein kleines Wasserventil und einen Heber trägt, welcher an seinem freien Ende aus einem Stück vulcanisirten Kautschukrohres besteht und durch einen starken Mohr'schen Quetschhahn geschlossen wird. Bedarf man frische Normallösung für die dreihalsige Flasche, so schüttelt man erst den Vorrathsballon um, lässt eine geringe Menge ablaufen, um das freie Ende der Röhre abzuspülen, füllt dann in ein trockenes Glas oder Porcellangefäss die erforderliche Menge ein, nimmt das Wasserventil von der dreihalsigen Flasche und giesst die Normallösung in dieselbe. Der Heber, welcher aus dieser Flasche die Flüssigkeit in die Pipette leitet, ist mit einem einige Zoll langen Kautschukrohr zusammengesetzt, was der Flasche einige Beweglichkeit gestattet, die Verbindung erleichtert und erlaubt, den Zufluss durch einen Quetschhahn zu schliessen, wenn man die Flasche entfernen will.

Die Auflösung des zu probirenden Silbers sowie des Gramm reinen Silbers, welches als Controlprobe dient, bewirkt man in cylindrischen Gläsern von 170 bis 200 C.C. Inhalt mit kurzem Hals und gut ein-

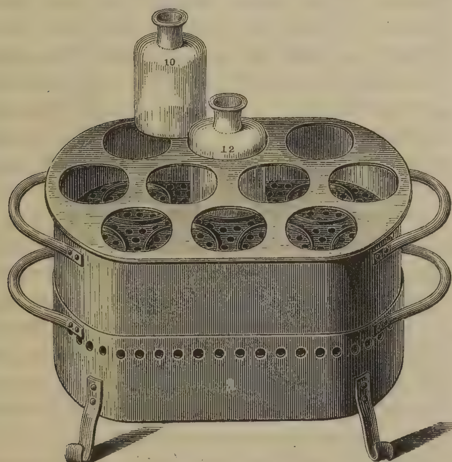
geschliffenen Glasstöpseln. Letztere haben am besten beistehende Form, Fig. 83.


Fig. 83.

Das chemisch reine Silber, welches man zu den Normalproben benutzt, muss in schmale Streifen geschnitten sein. Man reinigt die Oberfläche durch Abschaben mit einem harten Messer oder einer Kratzbürste aus feinem Stahldraht, und schneidet davon einige Stückchen, zwei oder drei, die zusammen etwas mehr als 1 Grm. wiegen. Man fasst dieselben nicht mit der Hand an, sondern nimmt sie von der Wage mit einer gewöhnlichen Gewichtspincette, fasst das Stückchen dann mit einer sogenannten Kornzange und feilt soviel ab als nöthig mit einer recht feinen, schon etwas abgenutzten kleinen Schlichtfeile und wischt mit einem Pinsel die etwa anhängenden Feilspäne ab. Das zu probirende Silber wird am besten, wenn man es in dieser Form haben kann, ebenfalls in Streifen gewalzt und geschnitten, freilich muss man oft auch in Wasser granulirtes anwenden, und ist dann nicht im Stande die Oberfläche der Körner zu reinigen. Man darf dieselben aber eben sowenig mit den Händen anfassen. Man wiegt davon soviel ab, dass darin mindesten 1 Grm. Silber enthalten ist, aber nicht viel mehr. Ist die Legirung sehr arm, so wiegt man erst $^1/_2$ Grm. chemisch reines Silber und dann soviel Legirung, dass darin nahezu $^1/_2$ Grm. Silber enthalten sein muss, wobei freilich alle Differenzen, welche die Probe ergiebt, verdoppelt werden müssen, um den richtigen Gehalt in 1000 Thln. anzugeben.

Das abgewogene Silber wirft man in das Schüttelglas, und giesst, mit Hülfe einer dazu bestimmten, circa 7 C. C. Salpetersäure von 30° B. fassenden Pipette, die Säure darauf. Hat man eine Legirung, die viel Kupfer enthält, so muss man etwas mehr Säure anwenden. Um die Gläser zu erwärmen, bedient man sich der nebenstehend gezeichneten Pfanne, die man auf Kohlen oder auf Gas erwärmen kann; weder Wasser- noch Sandbäder sind wegen der Verunreinigung der Gläser zu empfehlen. Durch ein untergesetztes Kohlenbecken *a* oder mehrere Gasflammen wird das darüberliegende Eisenblech stark erhitzt; auf dieses stellt man den Träger für die Gläser; den Boden desselben bildet eine durchlöcherte Kupferplatte, auf der niedrige Ringe aufgenietet sind, welche die Stellung der Flaschen sichern, die durch den oberen etwa 3 Zoll entfernten, mit hinreichend weiten Löchern versehenen Deckel bedingt wird. Wenn Gläser auch mit sehr dickem Boden in diesen Apparat, während er kalt ist, gestellt werden, und dann die Eisenplatte selbst bis zum Glühen erhitzt

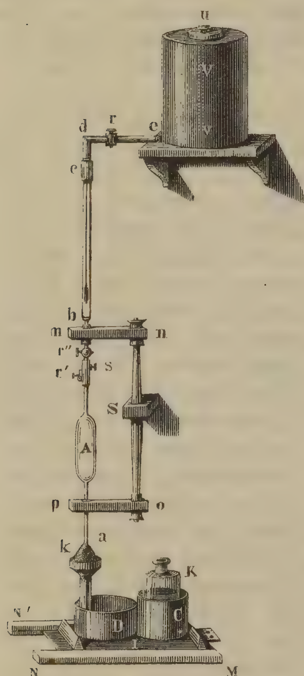
Fig. 84.



wird, läuft man nie Gefahr, dass sie zerspringen. Sobald der Boden der Gläser durchgewärmt, beginnt eine starke Entwickelung von salpetriger Säure und die Lösung des Silbers. Man muss die Erhitzung nicht soweit treiben, dass die Säure kocht, deshalb hebt man die Gläser, sobald man rothe Dämpfe entweichen sieht, in die Höhe und stellt sie oben auf die zwischen den Löchern der Deckplatte stehen gebliebenen Ränder. Man erkennt leicht die vollständige Lösung an dem Aufhören der Gasentwickelung, das Glas wird nun auf eine Unterlage von weichem Holz gestellt, wo es abkühlt, und dann in Wasser, welches ihm die Temperatur von 15° C. mittheilt, gesetzt. Es ist wichtig, dass Glas und Lösung nicht merklich heisser seien, als die Normaltemperatur verlangt, denn Chlorsilber ist in dem salpetersaures Natron enthaltenden Wasser nicht ganz unlöslich, und diese Löslichkeit steigert sich mit der Temperatur so stark, dass, wenn die Temperatur der Flüssigkeit 45° bis 55° C. beträgt, unter sonst gleichen Umständen dreimal soviel Chlorsilber als bei 15° bis 17° C. in Lösung bleibt (Mulder).

Das gut abgetrocknete Glas bringt man nun in die Kapsel *C*, Fig. 85, dieselbe soll aber fast so hoch wie der Hals des Glases sein, damit die Chlorsilber enthaltende Flüssigkeit so wenig wie möglich von dem Lichte getroffen wird.

Fig. 85.



Nun wird die Maasspipette mit Normal-Kochsalzlösung gefüllt, indem man die Spitze derselben bei *a* mit dem Finger zuhält, den Hahn *r''* öffnet und erst schliesst, wenn die Flüssigkeit 1 bis 2 Centimeter höher in der oberen Röhre steht als der Strich, welcher die Marke für die Füllung bildet. Eine dünne Röhre führt von dem Hahn *r''* hinab bis in das obere Ende der Pipette, so dass neben dem herablaufenden Strom von Kochsalzlösung die Luft aufsteigen und durch *r'* entweichen kann. Hierauf schliesst man den Lufthahn *r'* und kann nun den Finger von der unteren Oeffnung entfernen, ohne dass das Auslaufen der Flüssigkeit möglich wird. Man schiebt jetzt das kleine, mit Leinwand überzogene befeuchtete Schwämmchen *k* bis an die Spitze der Pipette, öffnet vorsichtig die Schraube *s*. Durch diese kann ganz langsam etwas Luft eindringen, die Flüssigkeit sinkt in der oberen Röhre der Pipette, und sowie der unterste Punkt des Meniscus die Marke erreicht, schliesst man die Schraube. Je nachdem man dieselbe mehr oder minder geöffnet hat, kann man rascher oder langsamer die Flüssigkeit sinken und von dem Schwämmchen aufsaugen lassen. Hält man ein halb schwarzes halb weisses Kartenblättchen hinter den Strich auf der Pipette (s. 2te Aufl. Bd. I, S. 905), so kann man den Stand der Flüssigkeit sehr genau ablesen.

Mit diesem von Gay-Lussac angegebenen Apparate sind einige

Uebelstände verbunden. Die Berührung der Kochsalzlösung mit Metall ist nicht wünschenswerth, weil eine allmälige Einwirkung auf dasselbe nicht ausbleibt, wodurch die Lösung verändert und die Hähne undicht werden. Man kann aber ohne wesentliche Veränderung des Apparates diesen Fehler leicht beseitigen, wenn man an der Stelle des Hahnes *r''* eine Kautschukröhre *cc*, Fig. 86, einschaltet, die durch einen Quetschhahn *r''* verschlossen gehalten wird, welcher grösserer Bequemlichkeit halber durch Befestigung an seinem kreisförmigen Theile in eine feste Stellung gebracht ist, indem man zugleich dem übrigen Theil des Apparates folgende Form giebt. Ein kurzes Ende Glasrohr, welches oben verjüngt ist, um gut in die enge Kautschukröhre zu passen, unten aber in eine lange und dünne Röhre ausgezogen ist, welche in das obere Rohr der Pipette *A* reicht, und nur $^3/_4$ der Weite dieses Rohres ausfüllt, ist in ein Messingrohr eingekittet, welches bei *r'* einen minde-

Fig. 87.

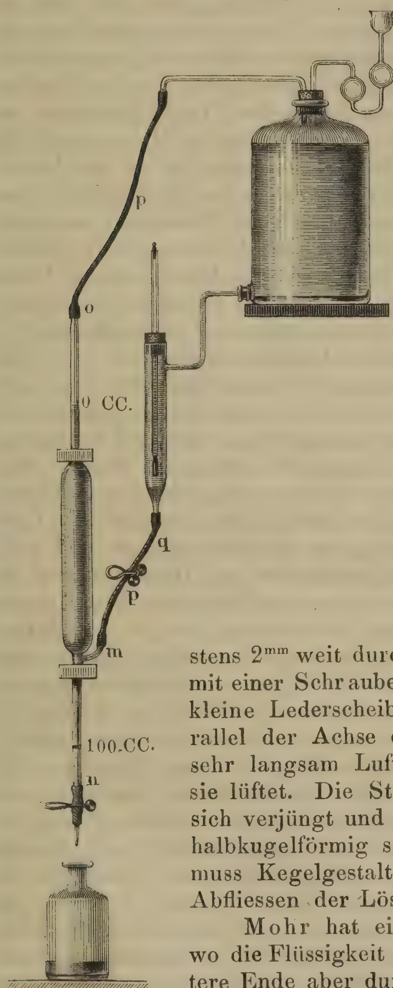
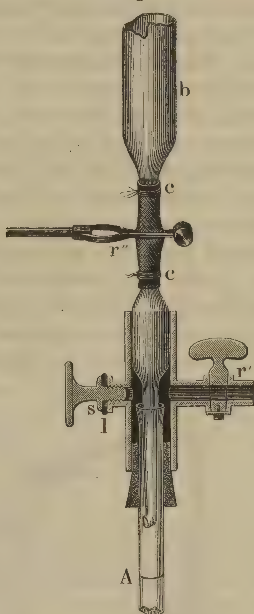


Fig. 86.



stens 2^{mm} weit durchbohrten Lufthahn trägt, bei *s* aber mit einer Schraube versehen ist, welche bei *l* auf eine kleine Lederscheibe presst und in deren Gewinde parallel der Achse ein feiner Schnitt eingefeilt ist, um sehr langsam Luft eindringen zu lassen, wenn man sie lüftet. Die Stellen, wo der Körper der Pipette sich verjüngt und in die Röhren übergeht, darf nicht halbkugelförmig sein, wie man häufig sieht, sondern muss Kegelgestalt haben, damit ein gleichmässiges Abfliessen der Lösung stattfinde.

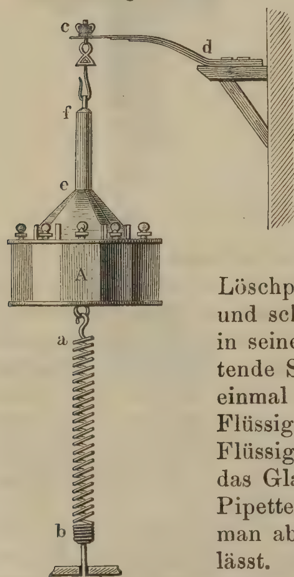
Mohr hat eine andere Vorrichtung empfohlen, wo die Flüssigkeit seitlich in die Pipette tritt, das untere Ende aber durch einen Quetschhahn verschlossen

und sowohl in der oberen Röhre der Pipette eine Marke angebracht ist, bis zu der man die Flüssigkeit aufsteigen lässt, wie auch in der unteren Röhre, bis zu der man abfliessen lässt. Beim Füllen tritt hier die Luft aus dem oberen Ende der Pipette durch eine dünne Kautschukröhre in das Standgefäss zurück. Da Luft und Lösung nicht in derselben Röhre aneinander vorüberpassiren müssen, kann die Röhre viel enger sein, was zu dem genauen Ablesen der Flüssigkeit beiträgt; solche Pipetten sind jedoch sehr zerbrechlich, und es findet leicht ein ungleichmässiges Auslaufen statt, veranlasst durch die unregelmässige Form bei *m* und die Kautschukröhre *mq*. Ueberdies läuft, wenn man den Quetschhahn *n* bald weiter bald weniger öffnet, die Pipette mit ungleicher Schnelligkeit leer, es bleibt dann bald mehr bald weniger Flüssigkeit an deren Wänden hängen.

Mulder hat dagegen vorgeschlagen, die Pipette zwar oben auch mit einem weiten Lufthahn und einem zweiten ganz fein durchbohrten Hahn zu versehen, aber dieselbe von unten zu füllen, indem man den aus der Vorrathsflasche die Flüssigkeit leitenden Heber am vorderen Ende mit einem längeren Kautschukrohr versieht, welches über die untere Spitze der Pipette gezogen wird, wenn man sie füllen will. Ist die Flüssigkeit bis über die Marke in der oberen Röhre der Pipette gestiegen, so schliesst man den Lufthahn, dann den Quetschhahn am Heber, zieht die Kautschukröhre ab und lässt die Flüssigkeit genau bis an die Marke sinken, indem man der Luft ganz allmälig durch den fein durchbohrten Hahn zuzutreten gestattet. Er lässt die ablaufende Flüssigkeit an einem jedesmal mit frischem Löschpapier umwickelten Glasstab sich herabziehen. Auch hier kann die Pipette eine sehr enge Röhre haben. Diese Anordnung ermöglicht vielleicht eine noch etwas grössere Genauigkeit als die Gay-Lussac'sche, ist aber etwas mühsamer zu handhaben.

Es ist darauf zu sehen, dass die Pipette vollkommen rein und dass von der früheren Benutzung keine Lösung darin eingetrocknet sei, damit sie sich überall gleichmässig netze und der Gehalt der Lösung nicht verändert werde. Man füllt sie deshalb einmal mit Normallösung und lässt diese in ein untergestelltes Glas ablaufen, um sie dadurch leicht und vollständig auszuwaschen. Dann füllt man sie auf eine der beschriebenen Arten genau mit der Normallösung bis an die Marke, wo bei man durch das Schwämmchen oder Löschpapier die Feuchtigkeit an der Spitze abzieht, und schiebt nun das auf dem Schlitten *M* (Fig. 85) in seiner Hülse stehende, die Silberlösung enthaltende Schüttelglas darunter, dann öffnet man auf einmal vollständig den Lufthahn *r'* und lässt die Flüssigkeit in das Schüttelglas laufen. Sowie der Flüssigkeitsstrahl zu fliessen aufhört, schiebt man das Glas zurück. Es sammeln sich nämlich in der Pipettenspitze noch allmälig einige Tropfen, die man aber niemals mit in die Probeflüssigkeit fallen lässt. Die in einem Strom auslaufende Normallösung muss genügen, um ein Gramm Silber zu

Fig. 88.

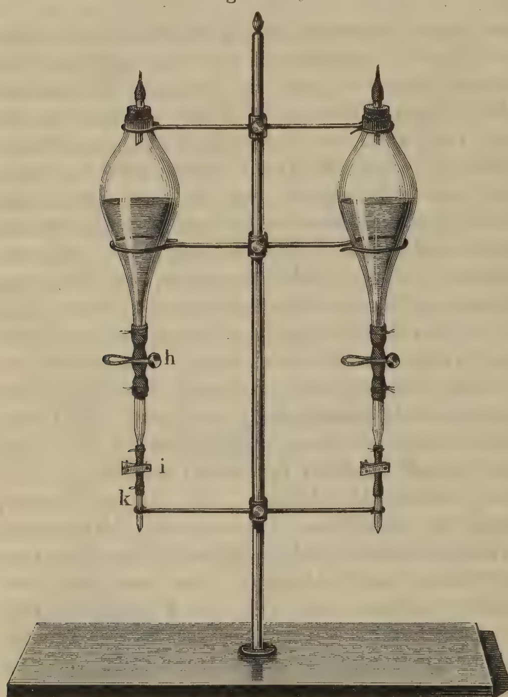


fällen. Jetzt setzt man den mit destillirtem Wasser befeuchteten spitzen Glaspfropfen auf, bringt sofort die Flasche in eine Blechbüchse und schüttelt heftig um, bis das Chlorsilber sich schnell aus der Flüssigkeit absetzt und dieselbe vollkommen klar erscheint. Durch gelindes Schwenken spült man die oben am Glase hängenden Theilchen von Chlorsilber leicht ab. Macht man viele Versuche zu gleicher Zeit, so ist es bequem, sich eines Schüttelapparates zu bedienen, der zehn Flaschen auf einmal zu schütteln gestattet. Man muss jedoch nicht versäumen, jede Flasche sofort nach dem Einlassen der Kochsalzlösung etwas zu schütteln, weil sonst das Chlorsilber keine grossen Flocken bildet, und die Flüssigkeit sich schlecht klärt. Es lässt sich leicht ein gepolsterter Ring über die Stöpsel der Flaschen legen. Durch ein Paar starke Kautschukstreifen, welche mit den Enden an *A* befestigt und über den gepolsterten Ring gezogen werden können, wird letzerer dann gegen die Stöpsel gedrückt und dadurch verhindert, dass dieselben beim Schütteln herausfliegen, und dass die Gläser klappern. Diese sowie die zugehörigen Stöpsel tragen eingeschliffene Nummern.

Sobald die Flüssigkeit durch Schütteln klar geworden, giebt man mit Hülfe einer kleinen Pipette, welche in $^1/_2$ C. C. getheilt ist, 1 C. C. der Zehntel-Kochsalzlösung in die zu prüfende Flüssigkeit und lässt einen Augenblick stehen. War noch Silber vorhanden, so entsteht an der Oberfläche eine schwache milchige Trübung, welche bei gelindem Umschwenken als weisse Wolke sichtbar wird. Findet die Zehntel-Kochsalzlösung kein Silber mehr vor, so sieht man keine Trübung, sondern nur beim Umschwenken die hellen Streifen, welche durch die verschiedene Lichtbrechung in beiden Flüssigkeiten von verschiedener Dichtigkeit sichtbar werden. Man schüttelt, im Fall eine Trübung entstanden, von neuem, bis die Flüssigkeit vollkommen klar geworden, setzt wieder 1 C. C. der Zehntel-Kochsalzlösung zu, und fährt damit fort, bis man keine Trübung mehr wahrnimmt. Die letzte zugesetzte Menge, welche keine Trübung mehr erzeugte, und die Hälfte der vorhergehenden rechnet man als überschüssig zugesetzt. Will man eine grössere Genauigkeit erzielen, so kann man leicht $^1/_2$ C. C. der Zehntel-Kochsalzlösung auf einmal zusetzen und somit nur um $^1/_4$ C. C. oder $^1/_4$ Milligramm Silber zweifelhaft bleiben. Es ist am besten, wenn man die Normallösung so gestellt hat, dass man bei Anwendung von 1 Gramm chemisch reinem Silber $^1/_2$ C. C. Zehntellösung zusetzen muss, und von den Silberproben soviel abwiegt, dass man stets nur Kochsalz zuzusetzen braucht; erstens, weil sich die Flüssigkeit weit leichter klärt, als wenn man Ueberschuss von Kochsalz in der Lösung hat, indem das sich bildende Chlorsilber in einer wenn auch nur eine Spur überschüssiges Silber enthaltenden Flüssigkeit in grösseren sich leicht absetzenden Flocken abgeschieden wird, die die sehr erwünschte Eigenschaft besitzen, wenn später in den sehr verdünnten Lösungen nicht flockende Niederschläge erzeugt werden, solche einzuhüllen und so das Klarwerden zu befördern, und zweitens, weil man bei Zusatz von Zehntel-Silberlösung kein ganz genaues Resultat erhält, indem, wie Mulder gezeigt hat, eine Silberlösung, der man gerade soviel Kochsalz zugesetzt hat, als dem Silber entsprach, sowohl durch Kochsalzlösung wie durch Silberlösung getrübt wird, indem der Kochsalzzusatz über die Grenze hinaus, wo er zur Bildung von Chlorsilber dient, noch eine sehr kleine Menge Chlorsilber ausscheidet, welches in der salpetersauren

Natronlösung gelöst war. Freilich erscheint dieser Niederschlag nicht flockig, sondern grauweiss. Hat man dann durch Schütteln den grauen Niederschlag durch das flockige Chlorsilber eingehüllt und so die Lösung klar gemacht, so kann man durch Zusatz von Silber das Chlor des überschüssigen Kochsalzes wieder als Chlorsilber fällen u. s. f. Diese Erscheinung ist nur zu beobachten, wenn man die Zehntellösungen Tropfenweise anwendet, nicht mehr, wenn man $^1/_2$ C.C. der Zehntellösungen auf einmal zusetzt, was jedoch für alle praktischen Versuche genügt, schon aus dem Grunde, weil Wenige in der Lage sein werden, die Probe selbst genauer als bis auf $^1/_4$ Milligramm abzuwiegen. Mulder hat einen sehr sinnreichen Tropfapparat, Fig. 89, mit dem er beliebig die Grösse der Tropfen reguliren kann, construirt. Er ist dadurch im Stande, ein Cubikcentimeter Lösung genau in 20 Tropfen zu theilen. Setzt er dann den zu probirenden Flüssigkeiten nur immer 2 Tropfen der Zehntellösung auf einmal zu, so kann er nur über 1 Tropfen oder $^1/_{20}$ Milligramm Silber zweifelhaft bleiben. Der Apparat besteht aus einem birnförmigen, etwa 1 Liter fassenden, oben und unten offenen Glasgefäss. In die obere Oeffnung setzt man einen Kork, welcher ein kleines Wasserventil trägt, luftdicht ein. Diese Oeffnung dient ausserdem zur Füllung des Apparates; die untere, in eine enge Röhre ausgezogene Oeffnung versieht man mit einem Kautschukrohr und gewöhnlichem Quetschhahn *h*. An dieses wird ein kurzes zur offenen Spitze ausgezogenes Glasrohr gebunden, dann eine enge Kautschukröhre mit enger Glasspitze nach unten. Dies kleine Kautschukrohr wird durch die Klemme *i*, welche aus zwei mit Schrauben verbundenen Messingblättchen besteht, nicht geschlossen, sondern nur soweit verengt, dass, wenn man *h* öffnet, die aus der gehörig abgeschliffenen und auf ihrem unteren Rande befetteten Spitze ablaufenden Tropfen die Grösse besitzen, dass 20 derselben genau 1 C. C. Lösung ausmachen.

Fig. 89.



Hat man etwas zu wenig Silber zur Probe abgewogen, so dass auf Zusatz des ersten $^1/_2$ C.C. Kochsalz-Zehntellösung keine Trübung entsteht, so versucht man mit der Zehntel-Silberlösung, wie oft man noch 1 C.C. derselben zufügen kann, um die Trübung zu beobachten. Für jedes

Cubikcentimeter verbrauchter Silberlösung hat man 1 Milligrm. dem Gehalt abzurechnen. Da man beim Probiren in den Münzen nicht allein an jedem Tage, wo man probirt, zwei Proben von reinem Silber macht, und sich dadurch versichert, dass keine Umstände vorhanden, welche die Richtigkeit der Lösung beeinträchtigen, auch hierdurch einen sicheren Anhalt für die etwa vorzunehmende Correctur der Resultate wegen wechselnder Temperatur erhält, sondern auch jede Silberprobe doppelt macht, so ist es am geeignetsten, wenn man findet, dass die Pipette voll Normallösung mehr Silber niederschlagen kann, als man zur Probe abgewogen hat, in die zweite Probeflasche sofort soviel C. C. Zehntel-Silberlösung oder auch 1 C.C. mehr zuzusetzen, ehe man mit Kochsalz fällt, als man bei der ersten Probe erforderlich fand. Es kann dann diese Probe mit Zehntel-Kochsalzlösung, wie oben beschrieben, vollendet werden, indem man die letzten $^3/_4$ C.C. Kochsalzlösung nicht mehr rechnet und die Zahl der zugesetzten C.C. Zehntel-Silberlösung von dem Gehalt der Legirung abzieht.

Es ist nun noch von dem Einfluss der Temperatur bei der Silberprobe zu reden. Wenn die Normal-Kochsalzlösung so gestellt ist, dass sie bei 15° C. genau 1,000 Grm. Silber fällt, so wird eine Pipette voll derselben Lösung bei 10° C. mehr Kochsalz und bei 25° C. weniger Kochsalz enthalten, wegen der Zusammenziehung und Ausdehnung der Flüssigkeit und des Glases je nach der Steigerung oder Abnahme der Temperatur. Gay-Lussac hat deshalb eine Correctionstabelle entworfen, durch die man erfährt, wieviel Silber mehr gefällt wird durch eine Pipette voll Normallösung, wenn sich die Temperatur um xGrade erniedrigt, oder wieviel weniger, wenn sich die Temperatur um xGrade steigert. Mulder hat nachgewiesen, dass diese Tabelle der Wahrheit nicht ganz entspricht, und die nachfolgende berichtigte aufgestellt. Er bemerkt jedoch, dass die Adhäsion der Lösung am Glase nicht allein mit der Temperatur, sondern auch mit der Glassorte sich ändert und deshalb bleibt es am besten, die Lösung auf oben beschriebene Weise durch Einstellen in etwas wärmeres oder kälteres Wasser stets nahezu auf die Normaltemperatur zu bringen, was mit sehr wenig Mühe verknüpft ist, besonders wenn das Wassergefäss so gross ist, dass es etwa 10 Liter Wasser fasst, weil dieses dann nur wenige Grade wärmer oder kälter als die Normaltemperatur zu sein braucht, um dem ganzen Apparat die geeignete Temperatur zu ertheilen. Eine Pipette voll Normal-Kochsalzlösung, die bei 15° C. gerade 1,000 Grm. Silber fällt, enthält bei nachstehenden Temperaturgraden soviel Chlornatrium, dass sie soviel Milligramme Silber mehr oder weniger fällen kann als die danebenstehenden Zahlen angeben.

Temperatur	Milligr.	Temperatur	Milligr.
5°	+ 0,55	16°	— 0,125
6	0,5	17	0,25
7	0,5	18	0,4
8	0,45	19	0,55
9	0,45	20	0,7
10	0,4	21	0,9
11	0,4	22	1,1
12	0,3	23	1,3
13	0,25	24	1,525
14	0,125	25	1,75.
15	0		

Man muss während der ganzen Operation die mit Kochsalz versetzten Silberlösungen sorgfältig gegen das Licht schützen, und nur in dem Moment, wo man den durch neuen Zusatz erzeugten Niederschlag beobachten will, dieselben einen Augenblick dem zerstreuten Tageslicht aussetzen, sodann aber wieder sofort in undurchsichtige Büchsen stellen, welche vollkommen das Licht ausschliessen. Das Chlorsilber wird nämlich durch die Einwirkung des Lichtes zerlegt, es wird Chlor frei, welches sich in der überstehenden Flüssigkeit löst, und Silberchlorür gebildet, welches dunkel gefärbt ist. Der Fortgang der Umwandelung des Chlorsilbers in Chlorür wird begrenzt durch das Vorhandensein des Chlors. Am Licht violett gewordenes Chlorsilber wird durch Zusatz von Chlorwasser oder Königswasser sofort wieder weiss. In einer mit Chlorgas gefüllten Flasche verändert sich weisses Chlorsilber im Lichte nicht. Salpetersäure verändert violett gewordenes Chlorsilber nicht, aber Ammoniak zerlegt das gebildete Chlorür in Chlorid, welches sich farblos löst, und in graues metallisches Silberpulver, welches leicht von Salpetersäure gelöst wird. Hat man eine Lösung von Silber in Salpetersäure genau mit soviel Kochsalz versetzt, als erforderlich, um alles Silber zu fällen, aber sich auch überzeugt, dass kein Ueberschuss von Kochsalz vorhanden, und lässt nun die Flüssigkeit mit dem Niederschlage dem Tageslicht längere Zeit ausgesetzt, so wird man finden, dass, wenn man nun aufs neue Silberlösung zusetzt, wieder Chlorsilber sich bildet durch das Chlor, was bei der Bildung des Chlorürs durch Einwirkung des Lichtes frei wurde und sich in der Flüssigkeit löste.

Neuerdings hat Pisiani [1]) vorgeschlagen das Jodstärkmehl zur volumetrischen Bestimmung des Silbers zu verwenden. Salpetersaure Silberlösung entfärbt bekanntlich das Jodstärkmehl; kennt man daher den Gehalt von Jod in einer verdünnten Lösung von Jodstärkmehl, so kann man von derselben so lange zu einer neutralen Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd zusetzen, bis eine blaugrüne Färbung entsteht, und aus der verbrauchten Menge Probeflüssigkeit den Gehalt der untersuchten Lösung an Silber erkennen. Zuerst entfärbt sich das Jodstärkmehl sofort, wenn es in die Flüssigkeit gelangt, dann wird diese gelblich, bräunlich, zuletzt blaugrün und entfärbt sich erst nach einiger Zeit. Die überschüssige Säure, welche in der salpetersauren Silberlösung enthalten zu sein pflegt, soll man durch Digestion mit kohlensaurem Kalke oder Kreide abstumpfen, bevor man die Jodlösung zusetzt. Dass in dieser Methode sehr viele Fehlerquellen liegen, ist augenscheinlich, ein Vorzug vor der Anwendung von Kochsalz ist ihr aber in keiner Hinsicht zuzuschreiben. *V.*

Silber, Gewinnung. Das Silber findet sich theils gediegen [2]), theils vererzt hauptsächlich als Schwefelsilber. Es findet sich

---

[1]) Annal. des Mines, T. X, p. 83; Archiv f. Pharm. Bd. XCVIII, S. 55.

[2]) In neuerer Zeit ward auf der Grube Himmelsfürst im Freiberger Revier sehr reines Gediegen-Silber (specif. Gewicht nach Breithaupt = 10,84) in etwas grösserer Menge als Ausfüllung in einer Gangspalte gefunden; es kommt hier vor in derben Klumpen, oft von 3 bis 12 Pfund schwer; es wurde eine Platte von 60 Pfund gefunden; im Ganzen wurde aus einer Strecke von 7 Lachtern von der halben Höhe des Orts bis zur Sohle in 6 Wochen an 19 Centner Silber gewonnen. (Berg- u. Hüttenm. Zeitung 1858, Nro. 5; Archiv d. Pharm. [3.] Bd. CXLVII, S. 377). Auch Chili soll in den Cordilleren sehr reich an Gediegen-Silber sein, was sich in einzelnen Minen in grossen Massen findet.

zuweilen in grösseren Massen, häufiger vertheilt, anderen Metallen oder Metallerzen namentlich von Kupfer, Blei, eingemengt, oft in sehr geringer Menge; häufig beträgt die Quantität nur einige Lothe im Centner jener Metalle, daher findet seine Gewinnung zugleich mit jenen Metallen auf die in den Artikeln Kupfer (Bd. IV, S. 697), Blei (2. Aufl. Bd. II, 2, S. 35), Abtreiben, 2. Aufl. Bd. I, S. 49, und Saigern, Bd. VII, S. 55, beschriebenen Weisen statt. In Freiberg gewinnt man aus Erzen mit quarzreicher Gangart, die viel Schwefelkies enthalten, aber nicht bleireich sind und nur $1^1/_2$ bis 2 Loth Silbergehalt im Centner besitzen, das Silber und das Blei noch mit Vortheil, indem man sich durch einen besonderen Schmelzprocess, die „Roharbeit", aus denselben einen Stein bereitet, der zumeist aus Einfach-Schwefeleisen besteht und nur 4 bis 5 Loth Silber im Centner enthält. Diesen röstet man und schmilzt ihn zugleich mit reicheren gerösteten Erzen im Schachtofen nieder. Dabei gewinnt man Blei mit 16 bis 32 Loth Silbergehalt im Centner neben Stein und Schlacke. Das gebildete Eisenoxyd dient zur Oxydation des Schwefels und zur Schlackenbildung mit dem Quarz. Der erhaltene Bleistein ist dem Rohstein ähnlich zusammengesetzt, nur enthält er weniger Eisen 33 Pfund, dagegen mehr Kupfer 10 Pfd., Blei 25 Pfd., Silber 4 Loth im Centner. Man verschmilzt ihn nach dem Rösten mit quarzhaltigen Kupfererzen oder Rohsteinschlacken und gewinnt endlich aus dem daraus erhaltenen Stein, der geröstet mit Rohsteinschlacke Quarz und geröstetem Lech verschmolzen wird, saigerwürdiges Kupfer mit 20 Proc. Bleigehalt. Das bei all diesen Operationen gewonnene Werkblei wird der Treibarbeit unterworfen, um das Silber zu gewinnen. Wo, wie z. B. bisweilen in Freiberg, Glaserze, Rothgültigerz u. s. w. oder gediegen Silber ziemlich rein von Gangart vorkommen, werden solche beim Treiben unmittelbar zugesetzt. Schwefel, Arsen und Antimon oxydiren und verflüchtigen sich hierbei, zum Theil gehen sie auch mit den anderen oxydirbaren Metallen in den Abstrich und werden mit diesem entfernt. Erze, welche im Centner nicht mehr als 5 Proc. Blei und 1 Proc. Kupfer und 2 bis 50 Loth Silber enthalten, werden in Freiberg der Amalgamation (s. diesen Art. 2. Aufl. Bd. I, S. 656) unterworfen, die blei- und kupferreicheren verschmilzt man. Ebenso werden in Peru und Mexico die mageren (dürren) Erze durch ein Amalgamationsverfahren zugutegemacht, die bisweilen vorkommenden grossen Stücke von gediegenem Silber ausgehalten, und beim Abtreiben mit eingeschmolzen, die blei- und kupferreichen Erze aber mit den reichsten Erzen, die zum Theil 5 bis 6 Proc. Silber enthalten, verschmolzen, nachdem man sie passend gattirt hat, aus dem silberhaltigen Blei aber das Silber durch Abtreiben gewonnen. In neuerer Zeit hat noch der sogenannte Extractionsprocess eine vielfache Verbreitung sowohl beim Zugutemachen von Erzen sowie zur Gewinnung des Silbers aus Schwarzkupfer und besonders aus Kupferstein gefunden. Dies Verfahren ist von Augustin zu Eisleben zuerst angewandt und von Ziervogel abgeändert worden. Es besteht darin, dass man den zu entsilbernden Kupferstein möglichst fein aufbereitet, und mit Vorsicht so lange röstet, bis das anfangs gebildete schwefelsaure Kupferoxyd grösstentheils wieder zersetzt ist. Dabei hat man jedes Schmelzen und Zusammensintern durch Regulirung der Hitze zu vermeiden, was namentlich schwierig wird, wenn Schwefelblei vorhanden. Man krückt fortwährend um und wirft, wenn der Process soweit fortgeschritten, 2 Proc. Kochsalz zu,

welches man sofort gut mischt. Die noch warme Masse bringt man in hölzerne Auslaugebottiche, die einen doppelten Siebboden haben, der mit Leinen bedeckt ist, und übergiesst sie mit kochender concentrirter Kochsalzlösung. Die Bottiche sind terrassenförmig aufgestellt, so dass die im obersten siedend aufgegossene Lauge alle passirt. Man giebt in jeden Bottich 1 Centner Erz. Der ausgelaugte Kupferstein hält nur noch sehr wenig Silber und wird nach dem Auswaschen und Trocknen auf Schwarzkupfer verarbeitet. Aus der Flüssigkeit wird durch Cämentkupfer oder Granalien das Silber gefällt, die resultirende kupferhaltige Lauge wird durch Eisen entkupfert, der Luft ausgesetzt, wo sich viel Eisen als Oxychlorid abscheidet, das gebildete Glaubersalz lässt sich grossentheils durch Krystallisation entfernen, worauf die Lauge dann wieder benutzt werden kann. Durch Bleigehalt kann diese Extraction sehr erschwert werden, weil Chlorblei in heisser Kochsalzlösung sehr löslich ist. Man muss dann die Flüssigkeit abkühlen lassen, ehe man sie auf Kupfer giebt, wo ein grosser Theil des Chlorbleies herauskrystallisirt, der sonst das Silber verunreinigen würde. Auch Wismuth erschwert in ähnlicher Weise die Operation. Auf den Freiberger Werken hält man es für angemessen, eine beträchtliche Menge Kochsalz schon vor dem Rösten den Erzen zuzusetzen, um, da hier kein Rohstein vorhanden, durch die beim Rösten sich bildende arsenige Säure die Zerlegung des Kochsalzes zu befördern [1]).

Plattner [2]) hat nachgewiesen, dass dies Verfahren nur dann mit Vortheil angewendet werden kann, wenn der zu entsilbernde Kupferstein möglichst frei von Blei oder überhaupt von solchen Schwefelmetallen ist, welche beim Rösten schwefelsaure Salze bilden, die sich nur unvollkommen in freie Oxyde beim Todtrösten zerlegen und beim Gutrösten mit Kochsalz flüchtige Chlormetalle bilden, weil mit den flüchtigeren Chlormetallen auch Chlorsilber in grösserer Menge sich verflüchtigt. Mindestens darf es beim Gutrösten mit Kochsalz nicht an diesem fehlen, weil Chlorzink und Chlorblei bei Luftzutritt nicht vollständig flüchtig sind und unter Entwickelung von Chlor Oxychloride bilden. Das Chlor verwandelt sich auf Kosten des in den gasförmigen Verbrennungsproducten enthaltenen Wasserdampfes in Salzsäure, die mit Kupferoxyd flüchtiges Chlorkupfer bildet.

Marcus [3]) hat die Silberextractionsmethode auf reiche Erze angewendet, die er fein gesiebt mit Eisenkies gemengt in einer Muffel unter Zuleitung von Wasserdampf röstete. Das geröstete und wieder gesiebte Erz befeuchtete er mit Kochsalz- und Kupferchloridlösung, trocknete und erhitzte die Masse schwach, zog mit Wasser das Kupferchlorid aus, dann durch heisse Kochsalzlösung das Chlorsilber. Für Rohlauge wandte er die Ziervogel'sche Extractionsmethode an, die darauf beruht, dass schwefelsaures Silberoxyd erst bei weit höherer Temperatur als schwefelsaures Kupferoxyd zerlegt wird. Marcus glaubt, dass, wenn man das geröstete Erz mit verdünnter Schwefelsäure extrahirt und für möglichste Erhaltung der Vitriole durch geringe Temperatur, für möglichste Verflüchtigung des Arsens und Antimons durch starke Windzuführung während des Röstens gesorgt habe,

---

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXVI, S. 147 u. Bd. CXXXXVII, S. 236, auch Bd. CXXVI, S. 355. — [2]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXIII, S. 32. — [3]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXXI, S. 112 u. Bd. CXXXXVII, S. 95.

sich schwefelsaures Eisenoxyd bilde, welches zu Oxydul reducirt werde, indem es etwa vorhandenes metallisches Silber oxydire und in die Lösung überführe. Aus der schwefelsauren Lösung fällt man das Silber durch Kochsalz.

Patera[1]) hat mit Berücksichtigung von Regnault's[2]) Erfahrungen und Cumenge's[3]) Versuchen über die Zerlegung der Schwefelmetalle unter dem Einfluss von Wasserdampf beim Rösten, nickel- und kobalthaltige Silbererze auf die Weise behandelt, dass er dadurch alles Schwefelsilber zu Metall reducirte, Arsen und Antimon vollständig verflüchtigte und Nickel- und Kobaltoxydul sowie Kupferoxyd bildete, die letzteren zog er mit verdünnter Schwefelsäure aus, die aus den stark gerösteten Erzen kein oder nur Spuren von Eisenoxyd lösen soll. Den Rückstand behandelt er mit verdünnter heisser Salpetersäure und fällt aus der salpetersauren Lösung durch Kochsalz das Silber, welches er mit Eisen reducirt und unter Zusatz von Fluss einschmilzt, weil es nicht ganz frei von eingemengter aufgeschlämmter Gangart ist. Aus der kobalt- und nickelhaltigen Lauge fällt er das Arsen durch Eisenchlorid, das arsensaure Eisen und überschüssige Eisenoxyd durch kohlensauren Kalk. Durch vorsichtigen Zusatz von Chlorkalklösung wird dann das Kobalt als Superoxyd und aus der abgezogenen Flüssigkeit das Nickel durch Kalkmilch als Oxydulhydrat gefällt.

Gurlt[4]) schlägt vor, aus Erzen oder Hüttenproducten, welche das Silber als Schwefelsilber enthalten, das Silber zu extrahiren, indem man dieselben im feingepulverten Zustande mit concentrirter Kochsalzlösung, der Kupferchlorid zugesetzt worden, behandelt; es findet eine Umsetzung von Schwefelsilber in Chlorsilber statt, welches sich in dem Kochsalz löst, während Schwefelkupfer sich bildet.

Swindell's[5]) Patent, durch Ammoniakflüssigkeit Kupfer- und Silberverbindungen aus gerösteten Erzen zu extrahiren, ist völlig unbrauchbar, schon deshalb, weil Thon und Eisenoxyd so grosse Massen von Ammoniak binden, welche nicht wieder zu gewinnen sind, dass die Menge des erforderlichen Ammoniaks nicht zu beschaffen ist.

Patera[6]) hat wegen der etwa 30mal so grossen Lösungsfähigkeit für Chlorsilber statt Kochsalz unterschwefligsaures Natron als Lösungsmittel vorgeschlagen; er empfiehlt aus dieser Lösung das Kupfer und Silber durch Schwefelnatrium zu fällen, weil dann die Laugen durch Einleiten von schwefliger Säure stets wieder brauchbar gemacht werden können. Es scheint nicht, als ob dieser auch von Percy[7]) gemachte Vorschlag jemals Anwendung gefunden habe, sei es wegen des hohen Preises des unterschwefligsauren Natrons oder Kalkes, sei es weil man es oft theilweise mit metallischem Silber zu thun hat, welches vorher durch andere Operationen in Chlorsilber verwandelt werden müsste.

Becquerel's d. Aelt.[8]) Vorschläge über Extraction und Scheidung der verschiedenen Metalle auf elektrochemischem Wege scheinen ebenso

---

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXIX, S. 271 u. Bd. CXXXVII, S. 57. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXII, S. 334. — [3]) Annal. des mines [5.] T. I, S. 425; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1852, S. 759. — [4]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXX, S. 433. — [5]) Chem. Gaz. 1851, p. 419; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1851, S. 673. — [6]) Jahresber. d. K. K. geol. Reichsanst. 1851, Bd. III. S. 52; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1851, S. 672. — [7]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXV, S. 281. — [8]) Compt. rend. T. XXXVIII, p. 1095; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXIV, S. 115 u. Bd. CXXXIII, S. 213.

wenig von der Praxis brauchbar gefunden worden zu sein. Ueberdies sind die gemachten Mittheilungen sehr oberflächlich und wenig verständlich.

Die von Pattinson angewandte Methode, um Blei, welches zu arm an Silber ist, als dass sich das Abtreiben lohnend vornehmen liesse, anzureichern, ist im Artikel Blei, Gewinnung, 2. Aufl Bd. II, 2, S. 36, erwähnt. Parkes [1]) hat später die auffallende Erfahrung gemacht, dass, wenn man Zink und Silber haltendes Blei im geschmolzenen Zustande zusammenrührt, das Zink fast alles Silber aufnimmt, so dass in dem Blei fast kein Silber zurückbleibt. Erhält man die Masse einige Zeit geschmolzen, so schwimmt das silberhaltige Zink oben auf, in dem Blei bleibt nur $^1/_4$ bis 1 Proc. Zink. Letzteres ist bleihaltig und zwar mehr unten als oben. Man kann das Zink abdestilliren, es geht vollkommen silberfrei über [2]). Karsten [3]) hat später Versuche im Grossen angestellt und einen sehr grossen Nachtheil darin gefunden, dass bei dem erforderlichen tüchtigen Rühren des Metallgemisches eine starke Oxydation nicht zu vermeiden ist; die dadurch veranlasste Schaumbildung wird nicht allein hinderlich, indem die Oxyde neues Zugutemachen erfordern, und ein Theil des Zinks unwirksam bleibt, sondern auch deshalb, weil sich von den Oxyden ein Theil dem Blei einmengt und dasselbe verunreinigt. Lange hat dafür Abhülfe geschafft, indem er in einem unten mit einem verschliessbaren und beliebig weit zu öffnenden Ablassrohre versehenen gusseisernen Kessel das Zink schmilzt und das zu entsilbernde Blei durch eine Art von Siebvorrichtung, ähnlich wie beim Schrotgiessen, in Tropfenform in das geschmolzene Zink fallen und darin niedersinken lässt. Die Entsilberung des Bleies findet auch auf diese Weise vollständig statt. Man lässt, wenn der Kessel gefüllt, die Mischung einige Zeit in der Schmelzhitze stehen und zieht dann das Blei durch das Ablassrohr ab. Andere versuchte Trennungsmethoden des Zinks durch Abschöpfen oder Ablaufenlassen der oberen Schicht im Kessel, indem man den Rand einschnitt, haben keine genügende Trennung erzielen lassen. Das silberhaltige Zink destillirt man ab ohne irgend einen Silberverlust, der Rückstand enthält Blei genug, dass man das Silber abtreiben kann. So lange das Zink nicht mehr als $^1/_4$ seines Gewichtes an Silber aufgenommen, entsilbert es vollkommen, und man behandelt, da eine grosse Menge erforderlich, um genügende Berührung mit dem Blei zu bieten, das Zink sehr oft mit frischem silberhaltigen Blei, bevor man es der Destillation unterwirft. Der einzige Uebelstand bei diesem billigen und zweckentsprechenden Verfahren besteht darin, dass man durch Zinkgehalt zu manchen Zwecken untaugliches Blei erhält. Für die Bleiweissfabrikation möchte der Zinkgehalt ohne Nachtheil sein. Gurlt [4]) machte darauf aufmerksam, dass der Pattinson'sche Process [5]) zuerst angewandt, und dann die angereicherten Blei-Silberposten durch Zink entsilbert werden können. Montéfiore-Levy [6]) giebt an, wenn man das entsilberte zinkhaltige Blei in einem Reverberirofen schmelze und bei geschlossenen Thüren bis zum Rothglühen rasch erhitze, dann aber die Thüren öffne und das sich

---

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXIX, S. 466. — [2]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXVI, S. 355. — [3]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXVII, S. 40 u. 121. — [4]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXIII, S. 305. — [5]) Dingl. polyt. Journ. Bd. LXV, S. 386. — [6]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXIV, S. 41.

bildende Zinkoxyd abziehe, so erhalte man vortreffliches zinkfreies Blei, dem Arsen, Antimon, Schwefel so gut wie das Silber durch das Zink entzogen worden seien. 100 Kilogrm. Blei, welche annähernd $^1/_2$ Kilogrm. Silber enthielten, würden in England nur mit 10 Kilogrm. Zink vermischt, man erleide einen Verlust von $^3/_5$ des angewandten Zinks, aber nur von 1 Proc. Blei, und gewinne das Silber fast ohne allen Verlust.

Das auf eine oder andere Weise gewonnene Silber ist nicht ganz rein, sondern enthält 10 bis 25 Proc. fremder Bestandtheile: Blei, Kupfer, Zink, Antimon u. a., je nach den Erzen und der Gewinnungsmethode. Um es, wenn nothwendig, zu reinigen, wird es auf dem Test oder in dem Feinbrennofen gebrannt (s. 2te Aufl. Bd. I, S. 64 u. 67), wo man Feinsilber von 990 bis zu 998 Tausendtheilen Feingehalt erhält. Oder man schmilzt das rohe Silber auch wohl in Tiegeln von Graphit oder Gusseisen bei Zutritt von Luft, wobei die Unreinigkeiten sich verschlacken und sich auf der Oberfläche ansammeln. Man schöpft sie mit durchlöcherten Löffeln ab, streut Kohlenpulver (Gestübbe) auf die Oberfläche, woran sich die verschlackten Substanzen leicht anhängen, schöpft wieder ab, und fährt damit fort, bis das Silber hinreichend rein ist, und nur noch Kupfer enthält, sich daher vollständig in Salpetersäure löst. Das Kupfer zu entfernen, ist deshalb nicht nöthig, weil das Silber zu Münzen und zu Geräthen nur mit Kupfer legirt verarbeitet wird.

Das Silber wird in geringer Menge am Harz, in grösserer Menge in Spanien, Sachsen, Norwegen, Russland und Asien, besonders in Amerika gewonnen.

Einen Begriff von der gesammten Silberproduction zu geben, mögen folgende Zahlen dienen. Von 1492 bis 1847 producirte Europa (mit Ausschluss Russlands) für 530, Russland für 88, und Amerika für 7307, in Summa für 7925 Millionen Thaler Silber (M. Chevalier).

Die Production an Silber im Jahre 1853 wird angegeben:

	Kilogr.		Kilogr.
Oesterreich	35875	Asien	61750
Preussen	10500	Afrika	138
Sachsen	20000	Vereinigte St. v. N.-A.	375
Hannover u. Braunschw.	11788	Mexiko	745000
Uebrige deutsche Staaten	3000	Mittel-Amerika	8750
Frankreich	1250	Columbien	2375
England	20000	Chili	137500
Russland	19765	Bolivien	77500
Schweden	1500	Peru	162500
Norwegen	10500	Uebriges Amerika	865
Spanien	55000		
Portugal	300		
Piemont	800		
Uebriges Europa	525		

Die gesammte Production beträgt danach 1378250 Kilogr. im Werthe von über 80 Millionen Thaler. *V.*

Silberamalgam, Amalgam, natürlich Amalgam, Mercursilber, dodekaëdrisches Mercur, *Mercure argental*, krystallisirt tesseral und bildet vorherrschend das Rhombendodekaëder, für sich oder in Combination mit anderen Gestalten, wie mit ∞ 0 ∞, 0, und anderen; die Krystalle sind zum Theil verlängert und scheinbar hexa-

gonale, oft abgerundet ein- und aufgewachsen; auch kommt es derb, eingesprengt, in Platten, Trümern, als Ueberzug und Anflug vor. Spaltbar in Spuren nach ∞ 0, Bruch muschlig bis uneben. Silberweiss, metallisch glänzend, undurchsichtig, Strich unverändert, glänzend; wenig spröde; Härte = 3,0 bis 3,5; specifisches Gewicht = 13,7 bis 14,1. Das Silberamalgam enthält wesentlich Silber und Mercur in wechselnden Verhältnissen, wobei entweder die beiden Metalle als isomorphe vicarirende Stoffe zu betrachten sind oder auch nach den verschiedenen Mengen als bestimmte Verbindungen des Quecksilbers mit Silber angesehen werden können, was weniger wahrscheinlich ist und nur durch die Analysen des Silberamalgams von den verschiedenen Fundorten dargethan werden könnte. Das Amalgam von Moschel-Landsberg in Rheinbaiern, welches schön krystallisirt vorgefunden worden ist, wurde von Klaproth [1]), Cordier [2]) und Heyer [3]) analysirt und aus den wechselnden Mengen die Formeln $AgHg_2$ und $AgHg_3$ abgeleitet. Im Glaskolben erhitzt, giebt es ein Sublimat von Quecksilber und hinterlässt schwammiges Silber, welches auf Kohle zur Silberkugel zusammenschmilzt; vor dem Löthrohre giebt es nach der Verflüchtigung des Quecksilbers ein Silberkorn. In Salpetersäure ist es leicht auflöslich. Es findet sich ziemlich selten, so auf den Lagerstätten des Quecksilbers und Zinnobers, wie bei Moschel-Landsberg und Mörsfeld in Rheinbaiern, bei Szlana in Ungarn, Almaden in Spanien, Sala in Schweden und im Uebergange zum Silber schliesst sich das Arquerit genannte Mineral von Arqueros bei Coquimbo in Chili an, welches, nach Domeyko [4]), 86,5 Silber enthält, entsprechend der Formel Ag_6Hg, sicherer aber als quecksilberhaltiges Silber zu betrachten ist. *K.*

Silberbaum, Arbor Dianae, s. unter Silberoxydsalze.

Silberblausäure s. unter Silbercyanid S. 943.

Silberblende, Rothgiltigerz. Man unterscheidet zwei sehr nahe verwandte und isomorphe Mineralien ihrer Zusammensetzung nach als Antimon-Silberblende, $3AgS.SbS_3$, und Arsen-Silberblende, $3AgS.AsS_3$, oder der Farbe nach als dunkles und lichtes Rothgiltigerz (s. d. Art. Bd. VI, S. 908).

Silberblick (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 56 u. S. 57).

Silberbromid, Bromsilber, $AgBr$, bildet sich als gelblich weisser Niederschlag, wenn lösliche Silbersalze mit Auflösungen von Brommetallen oder Bromwasserstoff versetzt werden. Auch wenn man Bromwasserstoff zu salpetersaurer Silberlösung setzt, entsteht dieselbe Verbindung. In concentrirter Bromwasserstoffsäure ist der Niederschlag löslich, bei der Verdunstung krystallisirt das Bromsilber in Octaëdern, bei der Verdünnung mit Wasser wird es als gelblicher Niederschlag gefällt. Ammoniak im concentrirten Zustande löst es auf, jedoch schwieriger als Chlorsilber, verdünnte Ammoniakflüssigkeit nimmt nur wenig auf. In heisser Salmiaklösung löst es sich, sehr wenig in kohlensaurem, schwefelsaurem und bernsteinsaurem Ammoniak, am wenigsten in salpetersaurem. Concentrirte Bromkalium- und Bromnatrium-

---

[1]) Beiträge, Bd. I, S. 183. — [2]) Journ. d. mines. T. XII, p. 1. — [3]) Crell's Annal. Bd. II, S. 36. — [4]) Compt. rend. T. XIV, p. 567.

lösungen nehmen es auf, auch in salpetersaurer Quecksilberoxydlösung ist es löslich.

Trocknet man das gefällte Bromsilber im Schatten, so bleibt es gelbweiss, am Lichte wird es rein grau, nicht violett wie das Chlorsilber. Hierbei ist die Farbe der Lichtstrahlen von wesentlichem Einfluss, und wirkt ähnlich wie bei Chlorsilber (s. bei d. Art. S. 936). Nach Karsten besitzt es ein specif. Gewicht von 6,3534. Das Bromsilber schmilzt in der Hitze zu einer rothen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer hornartigen durchscheinenden gelben Masse erstarrt.

Setzt man zu einer Mischung von wässerigem Brom- und Chlorwasserstoff, oder Brom- und Chlormetall allmälig eine Auflösung von salpetersaurem Silber, so fällt anfangs nur oder hauptsächlich Bromsilber mit gelblicher Farbe nieder. Leitet man Chlorgas über Bromsilber, so verwandelt es sich in der Wärme allmälig in Chlorsilber und alles Brom entweicht, welche Zerlegung jedoch weit schwieriger stattfindet als bei Jodsilber. Diese Eigenschaften werden benutzt zur Bestimmung von Brommetallen neben Chlormetallen (s. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 468). Ist Bromsilber in Wasser vertheilt, so wird es sofort vollständig durch Chlorwasser zerlegt. Kochende concentrirte Schwefelsäure zersetzt es unter Entweichen von Bromdämpfen. Concentrirte Salpetersäure wirkt nicht darauf ein. Durch Schmelzen mit Alkalien, durch Behandeln mit Zink, Eisen oder auf anderem Wege wird es in ähnlicher Weise reducirt wie Chlorsilber (s. S. 939).

Trockenes Bromsilber absorbirt kein Ammoniakgas (Rammelsberg).

Nach Malaguti und Durocher [1]) haben mehrere Schwefel- und Arsenmetalle, Schwefel-Zink, -Zinn, -Kupfer, -Kadmium, -Blei, Arsenkobalt und Antimonarsen das Vermögen, Chlorsilber und Bromsilber (gelöstes schneller, bei blosser Berührung unter Wasser langsamer) zu zersetzen. Die genannten natürlichen Verbindungen von verschiedenen Fundorten zeigen grosse Verschiedenheit in dem Zersetzungsvermögen (vergl. S. 939 u. S. 940).

Riche [2]) erhielt durch anhaltendes Kochen von angemessen verdünnter Lösung von salpetersaurem Silber mit Bromsilber beim Abkühlen der Flüssigkeit seidenartige Nadeln der Doppel-Verbindung. Dieselbe ist jedoch sehr leicht zersetzbar und nicht wohl rein zu erhalten. Schnauss und Kremer hatten früher auf nassem Wege diese Verbindung nicht zu erhalten vermocht. *V.*

Silbercarburet. Kohlenstoffsilber. Silber nimmt beim Schmelzen Kohlenstoff auf und bildet Kohlenstoffsilber; dasselbe entsteht auch häufig beim Glühen organischer Silberverbindungen; der Rückstand erscheint hier oft wie reines Silber, hinterlässt aber beim Lösen in Salpetersäure Kohlenstoff. Es sollen verschiedene Carburete existiren:

I. Kohlenstoffsilber, Ag_2C, wird, nach Gay-Lussac [3]), bei längerem Schmelzen von Silber mit Kienruss in einem Tiegel erhalten.

II. Das Einfach-Carburet, AgC, bleibt als gelber matter Rückstand

---

[1]) Compt. rend. T. XXV, p. 160; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1846, S. 450.
[2]) Journ. de pharm. [3.] T. XXXIII, p. 343; Jahresber. v. Kopp u. Will 1858, S. 207. — [3]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LVII, p. 223.

beim Glühen von cuminsaurem Silberoxyd (Gerhardt und Cahours[1]), sowie beim heftigen Glühen von Silbercyanür als mattweisses geschmolzenes Metall zurück (Liebig und Redtenbacher[2]); nach H. Thaulow[3]) ist dieser letztere Körper jedoch Paracyansilber (s. unter Silbercyanid).

III. Ein Doppel-Carburet, AgC_2, bleibt zurück bei längerem Erhitzen von wässerigem brenztraubensauren Silberoxyd im Wasserbad, es scheidet sich hier unter Kohlensäureentwickelung als ein graues Pulver ab, welches unter dem Polirstahl Metallglanz annimmt.

Das bei der trockenen Destillation von brenztraubensaurem Silber zurückbleibende Carburet scheint ein Gemenge dieser und der vorhergehenden Verbindung zu sein (Berzelius[4]).

Nach Regnault[5]) bleibt auch beim Erhitzen von maleïnsaurem Silber bis zum Verzischen das Bicarburet, AgC_2, zurück, welches durch Waschen mit verdünnter Kalilauge und Abwaschen mit verdünnter Säure von einer beigemengten öligen Materie gereinigt wird.

Das Kohlensilber wird von verdünnter Salpetersäure gelöst, unter Abscheidung von Kohle; bei längerem Glühen an der Luft hinterlässt es reines Silber. *Fe.*

Silberchlorid, Chlorsilber, Hornsilber, *Luna cornea*, AgEl, findet sich natürlich als Kerat oder Hornsilber, bildet sich, wenn lösliche Chlormetalle oder Chlorwasserstoff mit Silberlösungen versetzt werden, so wie bei Einwirkung von Chlor darauf; es ist ein weisser flockiger oder käsiger Niederschlag, der beim Umrühren oder noch besser bei starkem Schütteln sich käseartig zusammenballt und sich leicht zu Boden setzt. Diese zur Abscheidung des Niederschlages von der Flüssigkeit sehr wünschenswerthe Eigenschaften zeigt derselbe vorzüglich, wenn die Lösungen nicht allzu verdünnt sind, wenn man nicht sofort einen Ueberschuss von Salzsäure hinzubringt, sondern zuerst nur den grössten Theil des Silbers in Chlorsilber verwandelt, umschüttelt und dann erst einen Ueberschuss von Salzsäure hinzufügt. Der zuletzt entstehende minder flockige Niederschlag wird dann beim Umschütteln von den zuerst gebildeten grossen Flocken eingehüllt und mit niedergerissen, so dass die Flüssigkeit in der kürzesten Zeit ganz klar erscheint (siehe Silber, Bestimmung, S. 909 und S. 923). Ausserdem ist die Flüssigkeit vor der Fällung mit Salpetersäure anzusäuern. Chlorsilber bildet sich auch bei andauernder Einwirkung von Chloralkalimetallen auf metallisches Silber. So hat man Piaster, welche auf einem spanischen Schiffe sich befanden, das in See versank, nach langer Zeit ganz in Chlorsilber verwandelt gefunden. Alte Silbermünzen, in gleicher Weise verändert, findet man bisweilen in der Erde. Blattsilber oder Silberpulver verwandelt sich, nach Wetzlar, bei Zutritt von Luft unter Kochsalzlösung bald in Chlorsilber unter gleichzeitiger Bildung von Natron. Erhitzt man die Lösung zum Kochen, so geht der Process schneller von statten. Silber in Salmiaklösung gebracht, erhält sich bei Abschluss der Luft blank; sobald aber Luft zutritt, schwärzt es sich, es löst sich Chlorsilber, welches beim Verdünnen mit

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. L, p. 76. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXVIII, S. 129. — [3]) Berzel. Jahresber. Bd. XXXIII, S. 81 u. 218. — [4]) Pogg. Annal. Bd. XXXVI, S. 28. — [5]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XIX, S. 153.

Wasser nicht vollständig abgeschieden wird, da die Flüssigkeit freies Ammoniak enthält. Der schwarze Fleck enthält Silberchlorid und Silberchlorür. Kocht man Salmiaklösung mit Silber oder leitet man Salmiakdampf über fast zum Glühen erhitztes Silber, so entweicht Ammoniak (und Wasserstoff?). Auch eine ammoniakalische Salmiak haltende Lösung von Kupferchlorid löst metallisches Silber bei Zutritt von Luft. Auch aus Chlorwasser nimmt das Silber allmälig das Chlor auf. Leitet man Chlor über Silber, welches zum Glühen erhitzt ist, so entsteht langsam Chlorsilber, jedoch ohne Feuererscheinung; leitet man Salzsäure in der Hitze darüber, so entsteht Chlorsilber und Wasserstoff entweicht, umgekehrt jedoch wird Chlorsilber durch Wasserstoff, den man bei Glühhitze darüber leitet, vollständig reducirt und Salzsäure entbunden. In wässeriger Salzsäure bei Luftzutritt liegend, bildet sich Chlorsilber, und es löst sich allmälig so viel auf, dass bei Verdünnung mit Wasser eine milchige Trübung entsteht. Leitet man Chlorgas in Silberlösungen, so wird Chlorsilber gefällt, meist unter gleichzeitiger Bildung von unterchlorigsaurem Silberoxyd, was jedoch sehr bald in Chlorsilber und chlorsaures Silberoxyd zerfällt.

Aus seiner Lösung in Ammoniak oder in Salzsäure scheidet sich das Chlorsilber in Octaëdern krystallisirend aus. Nach Kuhlmann [1]) erhält man es in einem dem natürlichen Hornsilber ähnlichen Zustande, wenn man einen mit salpetersaurer Silberlösung ganz gefüllten Kolben mit einem porösen Kork aus Amianth oder Bimsstein verschliesst und in einen Salzsäure enthaltenden Cylinder umstülpt. Ueber dem Stopfen bildet sich allmälig eine baumartig verzweigte, warzige, durchscheinende, im Bruch muschelige, glasartige Masse, die wie das natürliche Hornsilber eine gewisse Weichheit besitzt.

Das gefällte amorphe Chlorsilber ist rein weiss und behält diese Farbe im Dunkeln, so wie im trockenen Zustande auch längere Zeit am Licht. Der feuchte Niederschlag schwärzt sich sehr leicht am Licht, indem sich eine geringe Menge Silberchlorür bildet, welches die violett-schwarze Farbe bedingt. Aber auch im Dunkeln färbt sich reines ausgewaschenes weisses Chlorsilber bei 20° bis 22° C. bei 24stündigem Contact mit dem Wasser grau, noch mehr findet dies bei 75° C. statt, und es ist dann die überstehende Flüssigkeit chlor- oder salzsäurehaltig (Mulder). Nach Pohl [2]) soll bei 60° bis 80° C. gefälltes und mehrere Tage bei dieser Temperatur erhaltenes Chlorsilber sich nicht im Dunkeln schwärzen, auch soll am Licht bereits dunkel gewordenes Chlorsilber wieder heller, aber nicht ganz weiss werden, wenn man es in der Flüssigkeit erwärmt.

Nach Vasalli soll Chlorsilber auch durch das Licht des Mondes, welches durch eine starke Linse concentrirt worden, gefärbt werden, nach Gay-Lussac's [3]) Beobachtungen ist dies nicht der Fall. Nach Drummond [4]) bewirkt das Licht, welches von einem Kalkcylinder ausstrahlt, der durch eine mit Sauerstoff angefachte Weingeistlampe erhitzt wird, die Schwärzung. Nach Mallet [5]) bewirkt das Licht in der Form eines mit Kohks gespeisten Hohofens gleiche Veränderung.

---

[1]) Compt. rend. T. XLII, p. 374; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1856, S. 411. — [2]) Repert. d. Pharm. [3.] Bd. IX, S. 154; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1851, S. 369. — [3]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XIX, p. 115; Gmelin's Handb. 4. Aufl. Bd. I, S. 167. — [4]) Pogg. Annal. d. Phys. Bd. IX, S. 172. — [5]) Phil. Mag. XIV, p. 475.

Wenn Chlorsilber fein vertheilt auf Papier niedergeschlagen wird, so ist es besonders empfindlich für das Licht. Das Licht, welches bei bedecktem Himmmel darauf fällt, wirkt am kräftigsten wenn kein anderes Medium dazwischen gebracht wird, bedeckt man das empfindliche Papier mit Scheiben von farblosen durchsichtigen Substanzen, so zeigt sich Gyps (Fraueneis) am wenigsten schwächend, dann Bergkrystall, dann weisses Glas, endlich Leim (sogenanntes Glaspapier) (Biot). Lässt man die Sonnenstrahlen durch einen Glaskasten auf das Chlorsilberpapier fallen, so findet man die schwärzende Wirkung beschleunigt, wenn man denselben mit Wasser statt mit Luft füllt, in dem Verhältniss von 1 : 0,76. Alle anderen untersuchten Flüssigkeiten verlangsamen die Wirkung, wie Salzsäure, Schwefelkohlenstoff, Lavendelöl, am meisten Kreosot, welches die Wirkung fast viermal verlangsamt. Viele andere Flüssigkeiten erscheinen wirkungslos, wie Eisessig, Holzgeist, absoluter Alkohol, Aether u. a. (Malaguti).

Schon Scheele hatte bemerkt, dass der violette Strahl des Spectrums am stärksten auf Chlorsilberpapier einwirkt. Ritter entdeckte, dass auch noch ausserhalb des violetten Strahles das Spectrum am energischsten auf das empfindliche Papier einwirkt. Seebeck untersuchte die Erscheinung am genauesten, und zeigte, dass Chlorsilberpapier, dem Spectrum ausgesetzt, im violetten Strahl und darüber hinaus röthlichbraun, im blauen Strahl blaugrau, im gelben nur sehr schwach oder nicht gefärbt wird, im rothen und ausserhalb des rothen Strahles aber röthlich wird. Bérard vereinigte die Farben des Spectrums von roth bis grün durch eine Linse zu einem blendenden Punkte, der von Chlorsilberpapier aufgefangen, selbst in 2 Stunden die Schwärzung nicht bewirkte.

Lässt man das Sonnenlicht mittelst des Heliostates durch Prismen von verschiedener Natur auf Chlorsilberpapier fallen, so tritt je nach der Art der Substanz der Prismen die Schwärzung in verschiedener Schnelligkeit, Stärke und Ausdehnung ein, und das Maximum der Schwärzung stellt sich an verschiedenen Punkten des Spectrums ein. Aber es hängt dies weder von der Dichtigkeit, noch von der lichtbrechenden und zerstreuenden Kraft des brechenden Mittels ab (Hessler).

Unter violetten blauen und blaugrünen Gläsern färbt sich Chlorsilber sehr rasch, unter gelbgrünen langsam, unter gelben, namentlich canariengelben, fast gar nicht, selbst nach stundenlanger Bestrahlung. Unter gelbrothen Gläsern wird es allmälig schwach röthlich. Auch bereits geschwärztes Chlorsilber wird allmälig heller und rothgelb (Seebeck). Man versieht deshalb Zimmer, in denen Vorbereitungen zur Aufnahme von Lichtbildern getroffen werden, bei denen das Tageslicht schädlich einwirkt, mit canariengelben Fensterscheiben, und kann dann fast ebenso unbehindert bei Tage darin arbeiten, wie in mit Kerzenlicht erleuchteten Räumen.

Das Chlorsilberpapier wird durch das Tageslicht, selbst wenn es mit Hülfe einer Linse concentrirt wird, nicht gefärbt, wenn es durch folgende gelbe Flüssigkeiten gehen muss: einfach-chromsaures Kali, Fünffach-Schwefelammonium, Fünffach-Schwefelcalcium, Eisenchlorid, Goldchlorid, Platinchlorid und viele gelbe Pflanzenaufgüsse (Draper[1]).

Hunt will beobachtet haben, dass die Natur des löslichen Chlor-

[1]) Phil. Mag. XVI, p. 81.

metalles, womit man das Papier tränkt bevor man es auf die Silberlösung legt, um Chlorsilber zu erzeugen, von grossem Einfluss auf die Färbung unter verschieden gefärbten Gläsern sei:

	unter blauem,	grünem,	gelbem,	rothem Glas.
Salmiak	olivenbraun	blassbraun	braun	dunkelorange
Chlorkalium	hellpurpurn	himmelblau	hellviolett	roth
Chlornatrium	purpurn	blau	violett	rothbraun
Chlorbarium	purpurn	lilla	rothbraun	blassroth
Chlorcalcium	reich violett	blassblau	blau	röthlich
Chlormangan	reich braun	röthlich	blassrosa	gelb
Eisenchlorür	roth	farblos	blassroth	bleifarbig
Eisenchlorid	blau	gelblich	strohfarben	gelbgrün

Die Wirkung des Lichtes ist viel energischer, wenn ein Ueberschuss von salpetersaurem Silber vorhanden ist.

Selbst ganz dünne Schichten fluorescirender Substanzen (Lösungen von Chininsalzen, von Chlorophyll u. s. w.) verhindern oder erschweren, nach Gladstone's Entdeckung, die Einwirkung des Lichtes auf Chlorsilber; bei einem mit letzterem präparirten Papier, das mit einer ganz verdünnten Lösung der fluorescirenden Substanz bestrichen und nach dem Trocknen im Dunkeln dem zerstreuten Tageslicht ausgesetzt war, konnte erst nach $^1/_4$ Stunde eine Einwirkung bemerkt werden, während sie bei unbedecktem Chlorsilber sogleich eintrat [1]).

Jod- und Bromsilber zeigen am Licht ähnliches Verhalten wie Chlorsilber, namentlich das Jodsilber ist aber sehr viel weniger empfindlich.

Uebergiesst man aber durch Lichteinwirkung dunkel gefärbtes Chlorsilber mit Ammoniak, so löst sich der grösste Theil farblos in Ammoniak auf, es bleibt aber ein graues Pulver zurück, welches fein vertheiltes metallisches Silber und daher leicht löslich in Salpetersäure ist; beim Zusatz von Salzsäure liefert diese Lösung nun wieder einen weissen Chlorsilberniederschlag. Mit Chlorwasser übergossen, wird das am Licht geschwärzte Chlorsilber sofort weiss und löst sich dann vollständig in Ammoniak. Wie Chlor wirkt Königswasser. Salpetersäure stellt die weisse Farbe bei dunkel gewordenem Chlorsilber nicht wieder her, es ist also nicht durch metallisches Silber, sondern durch Silberchlorür gefärbt, welches, mit Ammoniak übergossen, in Silberchlorid und Silber zerfällt. Mischt man frisch gefälltes Quecksilberchlorür zu Silberchlorid, so verhindert dies nicht die Färbung am Lichte. Ist Quecksilberoxyd in einer Lösung vorhanden, aus der man Chlorsilber fällt, so schwärzt sich letzteres nicht am Licht; wäscht man es aber im Dunkeln mit Wasser vollständig aus, so schwärzt es sich, wenn es dem Einfluss des Lichtes dargeboten wird.

Das specif. Gewicht des amorphen Chlorsilbers ist nach Karsten 5,501, nach der Schwärzung durch Licht 5,567, nach dem Schmelzen 5,458; Boullay fand das specif. Gewicht des letzteren = 5,548. Es bedarf einer Temperatur von 260° C. zum Schmelzen, wobei es zu einer durchsichtigen pomeranzengelben Flüssigkeit wird, die beim Erkalten zu einer durchscheinenden weissen hornartigen Masse

[1]) Cosmos par Moigno. 1859. Vol. XV, p. 522; Polytechn. Centralbl. 1860, S. 471.

(Hornsilber) gesteht, welche sich leicht schneiden lässt. Das Chlorsilber dringt im geschmolzenen Zustande durch gewöhnliche Schmelztiegel leicht durch. Bei höherer Temperatur ist es, einen weissen Rauch bildend, unzersetzt flüchtig. Auf Porcellantiegel haftet das geschmolzene und erstarrte Chlorsilber meist so fest, dass man es nur leicht entfernen kann, nachdem man es zuerst durch Zink oder Eisen reducirt hat (s. Silber, Bestimmung, S. 909).

Ein Theil Chlorsilber bedarf 200 Thle. rauchender und 600 Thle. mit dem gleichen Gewicht Wasser verdünnter Salzsäure zur Lösung, bei grösserer Verdünnung ist es kaum löslich (Pierre[1]); in der Hitze ist es in concentrirter, auch in mit etwas Weingeist verdünnter Salzsäure nicht unlöslich und scheidet sich beim Erkalten ein kleiner Theil ab (Erdmann). Auch in Bromwasserstoffsäure ist es, nach Löwig, nicht unlöslich. Concentrirte Jodwasserstoffsäure zersetzt unter Wärmeentwickelung und Austreibung von Salzsäure das Chlorsilber (Deville[2]). In Schwefelsäure und Salpetersäure ist das Chlorsilber sehr wenig löslich. Wird aber Chlorsilber mit sehr verdünnter Schwefelsäure gekocht, so erhält man ein Salzsäure haltendes Destillat. In concentrirter Salpetersäure von 1,3 specif. Gewicht ist das Chlorsilber nicht merklich löslicher als in verdünnterer, wird es aber damit gekocht, so zerlegt es sich unter Chlorentwickelung. Um daher ganz chlorfreie Salpetersäure beim Destilliren zu gewinnen, muss man die von dem daraus gefällten Chlorsilber hell abgegossene Säure, mit viel salpetersaurem Silber versetzt, der Destillation unterwerfen, damit dieses den Chlorgehalt des aufgelösten Chlorsilbers zurückzuhalten vermöge. In Ammoniak, selbst in verdünntem, löst sich Chlorsilber leicht auf, indem sich Chlorsilber-Ammoniak bildet. In Salmiaklösung ist es nur etwas, in allen anderen Ammoniaksalzen unbedeutend löslich. Concentrirte Lösungen von Chlorkalium und Chlornatrium lösen in der Hitze merkbar Chlorsilber auf, indem sich krystallisirbare Doppelsalze bilden, welche aber durch Wasser zersetzt werden. Verdünnte Lösungen der Chloralkalimetalle nehmen im Kochen auch Chlorsilber auf, aber das überschüssige Wasser bedingt beim Erkalten die Ausscheidung des Chlorsilbers fast vollständig. Auch in concentrirter Chlorcalciumlösung ist das Chlorsilber löslich (Wetzlar).

Schwefligsaures und unterschwefligsaures Kali, Natron nnd Kalk lösen, indem sie Doppelsalze bilden, viel Chlorsilber auf. In reinem Wasser kann man, nach Mulder[3]), 1 Thl. Silber, in einer Million Theilen Wasser gelöst, durch Fällen noch als Chlorsilber erkennen, bei doppelter Verdünnung nicht mehr. 200 C.C. Wasser, in denen 0,79 Grm. salpetersaures Natron enthalten sind, verhindern nicht, dass $^{1}/_{10}$ Milligrm. Silber noch als Chlorsilber bei gewöhnlicher Temperatur deutlich sichtbar wird; wird aber die Temperatur auf 75° C. erhöht, so verschwindet der Niederschlag, erscheint aber beim Erkalten wieder. Ist auf 100 C.C. 0,787 Grm. salpetersaures Natron in der Flüssigkeit enthalten, so bleiben bei 5° C. 0,86, bei 15° C. 1,33

---

[1]) Journ. de pharm. [3.] T. XII, p. 257; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1848, S. 450. — [2]) Compt. rend. T. XLII, p. 894; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. Cl, S. 196, u. Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1856, S. 412. — [3]) Dessen Silberprobirmethode (vergl. S. 908 [2]), 1849; u. daraus Jahresber. v. Kopp u. Will 1858, S. 412.

und bei 55° C. 3,99 Milligrm. Chlorsilber in Lösung. In 100000 Thln. Wasser, welches Salpetersäure und eine dem Silber äquivalente Menge Salzsäure enthält, sind bei 25° C. 1,6 Thl. Chlorsilber gelöst. In einer solchen Lösung entsteht durch eine geringe Menge Salzsäure sowohl wie durch eine geringe Menge Silber ein Niederschlag von Chlorsilber.

In salpetersaurem Quecksilberoxyd ist das Chlorsilber löslich, in der Wärme mehr als in der Kälte, so dass sich bei Abkühlung einer gesättigten Lösung glänzende Krystalle von gelblich weisser Farbe absetzen, welche reines Chlorsilber sind; durch Zusatz eines Ueberschusses von Salzsäure, Chlornatrium, Salmiak oder von salpetersaurem Silber wird aber das Chlorsilber gefällt (Wackenroder [1]). Liebig [2]) bestätigt dies und die vollständige Fällbarkeit desselben durch Zusatz von essigsauren Alkalien, den Levol [3]) vorgeschlagen hat. Alle diese Erscheinungen erklären sich nach Mulder's sorgfältiger Prüfung (l. c.) dadurch, dass salpetersaures Quecksilberoxyd viel Chlorsilber aufzulösen vermag, dass bei Zusatz von so viel Salzsäure oder salzsauren Salzen nicht allein das Silber in Chlorsilber, sondern auch das salpetersaure Quecksilberoxyd in Quecksilberchlorid verwandelt wird, wobei sonach salpetersaures Natron und Quecksilberchlorid entsteht, die Löslichkeit des Chlorsilbers in diesen Salzen sehr gering wird; dass essigsaures Natron insofern dem Kochsalz ähnlich wirkt, als es die Bildung von essigsaurem Quecksilberoxyd und salpetersaurem Natron bedingt, und dass in diesen beiden Salzen das Chlorsilber ebensowenig löslich ist.

Bei der Auflösung von quecksilberhaltigem Silber in überschüssiger heisser Salpetersäure entsteht stets nur Oxydsalz, kein Oxydulsalz. Es wird also auch kein Quecksilberchlorür bei der Probirung des Silbers auf nassem Wege gefällt werden.

Das Chlorsilber wird auf trockenem Wege durch Schmelzen mit reinen oder kohlensauren Alkalien leicht reducirt, ebenso beim Erhitzen mit Papier, Harz und anderen Wasserstoff haltenden Körpern, nicht durch reine Kohle. Auf nassem Wege wird es in Berührung mit Eisen oder Zink reducirt, so wie beim Kochen mit Kalilauge auf Zusatz von Zucker u. dergl. Diese verschiedenen Methoden der Reduction von Chlorsilber werden benutzt zur Darstellung von reinem Silber (s. S. 887 u. folgd.). Nach Geuther wird es auch beim Kochen mit alkalischem schwefligsauren Natron, dem ein wenig Salmiak zugesetzt ist, zu Metall reducirt.

Malaguti und Durocher [4]) haben die Eigenschaft des Chlorsilbers, leichter als Bromsilber durch Arsen- und Schwefelmetall zersetzt zu werden, näher untersucht, was in Betreff der Extraction des Silbers auf nassem Wege von Interesse ist. Gelöstes Chlorsilber wird schneller zersetzt als ungelöstes; sie geben an, dass 100 Thle. folgender Schwefelmetalle an Chlorsilber zersetzen:

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLI, S. 317. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXI, S. 128. — [3]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XVI, p. 504; Gay-Lussac ebendas. T. XVII, p. 232. — [4]) Compt. rend. T. XXV, p. 160; daraus Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1846, S. 450.

Zinksulfuret	3	Thle.	Chlorsilber
Kadmiumsulfuret	14	"	"
Wismuthsulfür	2	"	"
Bleisulfuret	5	"	"
Zinnsulfür	0,5	"	"
Zinnsulfid	30	"	"
Kupfersulfür	360	"	"
Antimonsulfid	120	"	"
Arsenkobalt	166	"	"

Dieselben Verbindungen als Mineralien von verschiedenem Fundort gaben oft verschiedene Resultate.

Als Reagenz bei Löthrohrversuchen wird, nach H. Gerike[1]), das Chlorsilber nützlich verwendet, um aus der Färbung der Flamme einige Körper zu erkennen, und ersetzt dabei mit Vortheil die Salzsäure. Sowohl die Dauer wie die Intensität der Flammenfärbung wird dadurch bei Kali-, Kalk-, Baryt-Strontianverbindungen gesteigert, wenn man dieselben mit Chlorsilber auf einem Eisendraht zusammenschmilzt. Die Empfindlichkeit der Reaction bei Kupfer bestätigt Wicke[2]).

Silberchlorid-Ammoniak. Nach Rose verschluckt getrocknetes Chlorsilber langsam und ohne Wärmeentwickelung bis zu 17 Proc. Ammoniak, was der Formel $2\,Ag\,Cl\,.\,3\,NH_3$ entspricht. In der Wärme verliert es das Ammoniak sehr leicht wieder und kann daher zur Darstellung von reinem Ammoniak benutzt werden. Bringt man die trockene Verbindung in das eine Rohr einer zweischenkeligen Glasröhre, schmilzt dieselbe zu, und erwärmt das Chlorsilber-Ammoniak, so schmilzt es bei 88° bis 95° C., bläht sich auf und kocht bei 99° C. Allmälig wird es weiss und fest und es bleibt reines Chlorsilber liegen, während sich in dem anderen Schenkel, der in einer Kältemischung steht, flüssiges Ammoniak condensirt hat (Faraday). Im geschmolzenen Zustande nimmt das Chlorsilber nur sehr wenig Ammoniak auf.

Lässt man eine gesättigte Lösung von Chlorsilber in Ammoniak in einem nicht fest verschlossenen Glase stehen, so erhält man rhomboëdrische oft bis 1/4 Zoll lange Krystalle von Chlorsilber-Ammoniak. Durch Einwirkung des Lichtes werden dieselben geschwärzt, an der Luft und selbst im Wasser verlieren sie das Ammoniak und reines Chlorsilber bleibt zurück.

Die Lösung wird durch Zink und Kupfer schnell reducirt, indem sich das Silber als graues moosähnliches Pulver ausscheidet. Blei bringt dieselbe Wirkung nur langsam, Antimon und Kadmium nur unvollständig hervor; Eisen, Wismuth, Quecksilber sind ohne Wirkung (Fischer).

Ammonium-Silberchlorid, Chlorammonium-Chlorsilber, hat Becquerel auf galvanischem Wege in Octaëdern und Tetraëdern krystallisirt erhalten. Wenn man Chlorsilber in siedender Salmiaklösung auflöst, so scheidet sich beim Erkalten nur Chlorsilber aus, und die kalt gesättigte Lösung lässt beim Verdünnen mit Wasser reines Chlorsilber fallen (A. Vogel).

Barium- und Kalium-Silberchlorid hat Becquerel auf galvanischem Wege in Octaëdern und Tetraëdern krystallisirt erhalten.

---

[1]) Pharm. Centralbl. 1855, S. 195; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1856, S. 813.
[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVI, S. 89; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1856, S. 813.

Natrium-Silberchlorid, Chlornatrium-Chlorsilber. Das Natriumdoppelsalz erhält man, nach Wetzlar, in Würfeln, welche von denen des Kochsalzes nicht zu unterscheiden sind, sich aber am Lichte schwärzen, wenn man Chlorsilber in einer gesättigten heissen Lösung von Kochsalz auflöst und erkalten lässt. Verdünntere Kochsalzlösung nimmt zwar in der Hitze auch Chlorsilber auf, lässt aber beim Erkalten reines Chlorsilber fallen. Die Krystalle des Doppelsalzes zerfallen in reines Chlorsilber und Kochsalzlösung, wenn man sie mit genügendem Wasser übergiesst. *V.*

Silberchlorür, Ag_2Gl, erhält man am leichtesten, wenn Silberoxydul mit Salzsäure behandelt, oder wenn aufgelöste Silberoxydulsalze, z. B. citronsaures, mit Kochsalz versetzt werden. Es bildet dann einen braunen Niederschlag, der beim Trocknen in gelinder Wärme schwarz wird (Wöhler[1]). Schon Scheele hatte beobachtet, dass die Schwärzung des Silberchlorids im Licht auf einer theilweisen Reduction zu Chlorür und Freiwerden von Salzsäure beruht. Wetzlar hat später gezeigt, dass Chlor frei werde, dass die Schwärzung nicht auf Abscheidung von metallischem Silber, sondern auf der Bildung eines Chlorürs beruhe, indem das Schwarzwerden des Silberchlorids am Lichte weder durch das Vorhandensein von freier Salpetersäure verhindert werde, noch Salpetersäure im Stande sei, geschwärztes Chlorid zu entfärben, dass aber Chlor, Königswasser oder Eisenchlorid, letzteres unter Bildung von Eisenchlorür, die Entfärbung sofort bewirke.

Wetzlar hat ferner angegeben, dass, wenn man Blattsilber mit Kupfer- oder Eisenchlorid übergiesst, dasselbe unter Reduction der Salze zu Chlorüren sich sofort in schwarze Blättchen, welche Silberchlorür sind, verwandelt, aus denen Salpetersäure kein Silber mehr auszieht. Würde man die Lösungen länger damit in Berührung lassen, so würde Silberchlorid erzeugt werden. Man wäscht das gebildete Chlorür daher sofort mit Wasser ab. Auch beim Zusammenbringen von Silber mit Salmiak oder mit Salmiak haltendem Kupferchlorid bildet sich Silberchlorür (s. S. 896).

Das Silberchlorür wird durch Aetzammoniak schnell zerlegt in Chlorid und zurückbleibendes metallisches Silber, welches nun leicht löslich in Salpetersäure ist. Beim Erwärmen bis zu der Temperatur, wo Silberchlorid schmilzt, zerfällt das Chlorür in Metall und Silberchlorid; die äusserst feine Vertheilung des Silbers verhindert aber hierbei die Masse flüssig zu werden. *V.*

Silbercyanid, Cyansilber, $AgGy$, wird am leichtesten erhalten, wenn man in eine Auflösung von salpetersaurem Silber Cyanwasserstoff leitet, oder wenn man dieselbe mit Cyankalium versetzt, so lange ein Niederschlag entsteht, sie aber vorher etwas mit Salpetersäure ansäuert und Sorge trägt, dass die Flüssigkeit stets sauer bleibt. Das Cyankalium muss aber frei von Chlorkalium und Blutlaugensalz sein, ein Gehalt an cyansaurem und kohlensaurem Kali ist ohne Nachtheil. Die Zersetzung von krystallisirtem und wieder gelöstem Cyansilber-Kalium durch salpetersaures Silber wird daher leichter ein reines Product liefern. Das Silbercyanid bildet einen weissen käsigen, dem Chlorsilber sehr ähnlichen Niederschlag, der aber auch im Sonnenlicht unter der Flüssigkeit

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXX, S. 3.

weiss bleibt. In Ammoniak ist er leicht löslich, ebenso in Cyankalium oder unterschwefligsauren Salzen; in Salpetersäure ist er nicht löslich. Schwefelwasserstoff zerlegt ihn in Blausäure und Schwefelsilber, welches sich im Ueberschuss von Cyankalium nicht merklich löst; nach Béchamp[1]) ist jedoch frisch gefälltes Schwefelsilber in Cyankaliumlösung nicht ganz unlöslich, und aus Lösungen, die sehr viel überschüssiges Cyankalium und nur wenig Silber enthalten, wird letzteres durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt. Salzsäure zerlegt Cyansilber und bildet Chlorsilber. Verdünnte Schwefelsäure zersetzt es ebenfalls vollständig beim Kochen, und soll man es auf diese Weise von Chlorsilber trennen können. In Salzsäure ist es kalt nur sehr wenig löslich, von concentrirter wird es in der Hitze zerlegt unter Entwickelung von Blausäure; durch Chlor unter Entwickelung von Cyan, welches erst dann zu Chlorcyan wird, wenn alles Cyansilber zersetzt ist (Liebig[2]).

Bei vorsichtigem Erhitzen von Silbercyanid entweicht ein Theil des Cyans, ein Theil des Salzes verwandelt sich unter Feuererscheinung in Paracyansilber, oder Silberparacyanid, $Ag_2 Gy$. Es ist eine graulich weisse harte spröde höchst schwer schmelzbare Masse (Thaulow[3]), Delbrück[4]), aus der man mit Salpetersäure einen Theil des Silbers ausziehen kann, der Rückstand enthält aber noch 43 Proc. Silber (Liebig[5]). Dieser lässt sich mit Quecksilber zu einem krystallinischen Amalgam verbinden, welches zerrieben und mit Schwefelsäure gekocht in Lösung übergeht. Giesst man diese in Wasser, so wird silberfreies Paracyan gefällt. Bei heftigem Glühen des Paracyansilbers unter Abschluss der Luft entweicht noch mehr Cyangas zugleich mit Stickgas, und etwas Kohle bleibt bei dem Silber (Liebig). In Magnesia eingehüllt, im Sefström'schen Ofen der heftigsten Hitze ausgesetzt, liefert es Kugeln von magnesiumhaltigem Silber. Im Kohlentiegel $1/2$ Stunde heftig geglüht, verändert es sich nicht im Ansehen, es bilden sich jedoch einige Silberkugeln (Thaulow). Cyansilber lässt sich auf trockenem Wege durch Schmelzen mit Alkalien, unter Zusatz von Salpeter zur Zerstörung des Cyans, durch Schmelzen mit Salmiak, durch Glühen mit Bleioxyd leicht reduciren; auf nassem Wege lässt es sich mit Zink, Kupfer u. s. w. in gleicher Weise reduciren wie Chlorsilber.

Das Cyansilber absorbirt Ammoniakgas; eine Verbindung beider wird auch erhalten, wenn in ein heisses Gemisch von Blausäure und Ammoniak salpetersaure Silberoxydlösung gegossen wird, das Cyansilber-Ammoniak scheidet sich beim Erkalten in grossen glänzenden Tafeln ab. Die Verbindung ist wenig beständig, da sie schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft alles Ammoniak verdunsten lässt (Liebig und Redtenbacher[6]).

Frisch gefälltes Cyansilber löst sich in concentrirter salpetersaurer Silberlösung; es bildet sich eine Doppelverbindung $AgO . NO_5 . 2 Ag Gy$ (s. d. Bd. S. 172). Dieselbe entsteht auch beim Uebergiessen von Kupfercyanür mit salpetersaurem Silberoxyd, und es scheiden sich zugleich Metallflitter von Silber aus; erwärmt man, so findet die Zerlegung voll-

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVII, S. 254. — [2]) Pogg. Annal. Bd. XV, S. 571. — [3]) Pogg. Annal. Bd. LXXIII, S. 84, u. Berz. Jahresber. Bd. XXIII, S. 218. — [4]) Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1847, S. 473. — [5]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. L, S. 357. — [6]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXVIII, S. 129

ständig statt; Wasser scheidet aus dem Filtrat Cyansilber ab, was als Beweis dient, dass cyansilber-salpetersaures Silberoxyd gebildet wurde: $4\,Cu_2\,Cy + 5\,AgO.NO_5 = AgO.NO_5 + 2\,AgCy + 4\,(CuO.NO_5) + 2\,Ag$ (Wöhler[1]).

Mit Alkalimetallcyaniden verbindet das Cyansilber sich leicht zum Theil zu gut krystallisirenden in Wasser löslichen Doppelsalzen, die durch Säure in der Weise zersetzt werden, dass sich aus dem Cyanalkalimetall ein Alkalisalz bildet und Cyanwasserstoffsäure frei wird, und alles Cyansilber sich unzersetzt abscheidet.

Diese Doppelsalze geben mit den Lösungen der meisten Metallsalze Niederschläge, mit löslichen Zinksalzen und Bleisalzen weisse, mit Eisenoxydulsalzen einen grünlichen (Ittner), bräunlich gelbweissen (Gmelin), weissen (Gay Lussac); die Verbindung soll sich (Monthiers) mit Ammoniak vereinigen können. Kobaltsalze geben einen blassröthlichen Niederschlag (Glassford und Napier), Kupfersalze einen hellgrünen, denen Säuren das Kupfer unter Abscheidung von Cyansilber entzieht.

Cyanwasserstoff-Silbercyanid, Silberblausäure, saures Silbercyanid: $HCy + AgCy$. Wenn man einer Lösung von Bariumsilbercyanid so viel Schwefelsäure zusetzt, um allen Baryt abzuscheiden, so erhält man bei gelindem Abdampfen eine gelbliche schwach sauer reagirende Flüssigkeit, die ziemlich haltbar ist, ätzende Alkalien leicht sättigt, aber aus kohlensauren Salzen diese Säure nur unvollkommen austreibt (Meillet).

Kalium-Silbercyanid, Cyansilberkalium: $KCy + AgCy$. Wenn man eine Lösung von salpetersaurem Silber so lange als ein Niederschlag entsteht mit Cyankaliumlösung versetzt, den Niederschlag sammelt und auswäscht, dann in ebenso viel Cyankaliumlösung bringt, als man zuerst angewandt hat, und in der Wärme auflöst, schiessen beim Erkalten Krystalle an, nach Ittner regelmässige Octaëder, nach Rammelsberg[2]) federförmig gestreifte Blättchen, nach Baup[3]), sechsseitige Tafeln und rhombische Säulen.

Bouilhet[4]) fand, dass, wenn man gelbes Blutlaugensalz in seinem sechsfachen Gewicht Wasser löst, $^1/_{10}$ Chlorsilber zusetzt und damit kocht, ebenso wenn man 1 Thl. Blutlaugensalz mit 8 Thln. frischgefälltem Cyansilber kocht, ein schmutzig blauer Bodensatz entsteht, die überstehende Flüssigkeit aber farblos wird, jetzt das Doppelsalz $KCy.AgCy$ enthält und alkalisch reagirt. Es entsteht im letzteren Fall sofort Cyankalium (woher die alkalische Reaction) und Ferrocyansilber, letzteres zerfällt beim Kochen in 1 Aeq. Eisencyanür und 2 Aeq. Cyansilber, welches sich nun mit dem Cyankalium zu Cyansilberkalium vereinigt. Wendet man Chlorsilber an, so bildet sich zuerst Chlorkalium, und das abgeschiedene Ferrocyansilber wirkt dann auf noch unzersetztes Blutlaugensalz. Mit Ferridcyankalium erhält man dasselbe Salz, während sich nur statt Eisencyanür Eisencyanid abscheidet, welches beim Kochen Blausäure verliert. Dieses Kalium-Silbercyanid ist der wesentliche Bestandtheil der gewöhnlichen Lösung zur galvanischen

---

[1]) Pogg. Annal. Bd I, S. 234. — [2]) Pogg. Annal. Bd. XXXVIII, S. 376. — [3]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LIII, p. 462; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1858, S. 233. — [4]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXIV, p. 153; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1851, S. 686.

Versilberung, welche jedoch stets überschüssiges Cyankalium enthalten muss.

Man reinigt das Cyansilberkalium durch mehrmaliges Umkrystallisiren. Es bedarf bei 20° C. etwa sein vierfaches Gewicht Wasser zur Lösung und sein 26faches Gewicht Alkohol von 85 Proc. Es färbt sich im Sonnenlicht nicht und macht auch auf die Haut oder Papier keine Flecke. Alle Säuren, auch verdünnte Essigsäure, schlagen aus der Lösung Cyansilber nieder. Aetzende, kohlensaure und salzsaure Alkalien verändern die Lösung nicht.

Nach Baup finden sich bisweilen neben dem Kaliumdoppelsalz kurze rhomboidale Prismen eines Doppelsalzes von Cyan-Kalium und Natrium mit Silbercyanid [2 (K Cy . Ag Cy) + Na Cy . Ag Cy]. Glassford und Napier[1]) hatten dies Salz fälschlich für eine Krystallwasser enthaltende Kaliumverbindung gehalten.

Natrium-Silbercyanid hat Baup als wasserfreies Salz in blättrigen Krystallen erhalten; es löst sich in 4 Thln. Wasser von 20° C.

Um das Silber aus der Lösung von Cyansilber in Cyankalium wieder metallisch abzuscheiden, was bei untauglich gewordenen Versilberungsflüssigkeiten häufig verlangt wird, hat Bolley vorgeschlagen, die Lösung zu verdampfen, den Rückstand mit seinem doppelten Gewicht gepulverten Salmiaks zu mischen und zu erhitzen, bis sich keine Dämpfe mehr entwickeln, aus dem Rückstand mit Ammoniak das Chlorsilber auszuziehen, und aus der erhaltenen Lösung durch Zusatz von Aetzkali und Zucker schwarzes metallisches Silberpulver zu fällen. Oder man erhitzt den Rückstand der zur Trockniss verdampften Lösung im hessischen Tiegel und setzt so lange Salpeter zu, bis alles Cyankalium in kohlensaures Salz verwandelt worden ist, und bei neuem Zusatz von Salpeter kein Aufbrausen mehr entsteht. Man kann dann so starke Hitze geben, dass das Silber sich am Boden als Regulus sammelt, was jedoch mit grosser Vorsicht zu geschehen hat, weil die Masse recht leicht übersteigt. Oder man zerreibt den Rückstand der verdampften Lösungen, mischt ebensoviel Bleiglätte hinzu, und schmilzt das Gemenge in einem hessischen Tiegel. Nach dem Erkalten findet man alles darin enthaltene Silber und Gold mit Blei zu einem Regulus zusammengeschmolzen. Diesen treibt man am zweckmässigsten auf einem Test ab, oder löst ihn in Salpetersäure, wo das Gold zurückbleibt. Diese Operationen sind sehr mühsam und kostspielig, wenn man bedenkt, dass in der Regel in den Flüssigkeiten nur geringe Mengen Silber enthalten sind. Wenn man die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt und allmälig Salzsäure zusetzt, bis keine Einwirkung mehr stattfindet und Ueberschuss von Salzsäure vorhanden ist, so sammelt sich alles Silber als unlösliches Chlorsilber am Boden des Gefässes. Es entwickelt sich dabei sehr viel Blausäure und man muss sich daher sehr hüten die Dämpfe einzuathmen. Setzt man eine Auflösung von Schwefelleber den Versilberungsflüssigkeiten zu, so gewinnt man fast vollständig alles Silber als Schwefelsilber, und diese Methode ist in fast allen Fällen anwendbar und am leichtsten zum Ziele führend, sie ist jedenfalls einfacher und weniger kostspielig als das Schmelzen mit Bleioxyd oder Salpeter. *V.*

Silbercyanwasserstoff s. unter Silbercyanid.

[1]) Phil. Mag. XXV, p. 66.

Silbererz, alkalisches, wurde von Justi[1]) ein Silbererz von Annaberg in Niederösterreich genannt, welches nach Klaproth's Untersuchung[2]) wahrscheinlich ein Gemenge von Silberhornerz und Kalkstein ist. *K.*

Silbererze heissen im Allgemeinen diejenigen Minerale, welche Silber als wesentlichen Bestandtheil enthalten, und wenn sie reichlich genug vorkommen zur Gewinnung des Silbers benutzt werden. Solche Minerale sind:

Bromit, Ag Br, Bromsilber;
Brongniardit, 2 (Pb, Ag) S . Sb S_3;
Discrasit, Ag_4 Sb, Antimonsilber;
Embolit, Ag (Cl, Br) Chlorbromsilber;
Eukairit (Ag, Cu_2) . Se;
Freibergit, 4 Ag S . Sb S_3, Silberfahlerz, Weissgiltigerz, woran sich andere sogenannte Fahlerze, Grau- und Schwarzgiltigerze anschliessen, welche auch Silber neben Kupfer oder Blei als vicarirenden Bestandtheil enthalten;
Freieslebenit (5 Ag, Pb) S . 2 Sb S_3, Schilfglaserz; der ihm verwandte Kenngottit;
Hessit, Ag Te, Tellursilber;
Jodit, Ag I, Jodsilber;
Kerat, Ag Cl, Silberhornerz, Hornsilber, Chlorsilber;
Miargyrit, Ag S . Sb S_3; und der ihm verwandte Hypargyrit und die Feuerblende;
Naumannit, Ag Se, Selensilber; und der ihm verwandte Riolith;
Polybasit, 9 Ag S . Sb S_3, Schwarzgiltigerz, Sprödglaserz, Eugenglanz;
Proustit, 3 Ag S . As S_3, lichtes Rothgiltigerz, Arsen-Silberblende;
Pyrargyrit, 3 Ag S . Sb S_3, dunkles Rothgiltigerz, Antimon-Silberblende;
Selbit, Ag O . CO_2, kohlensaures Silberoxyd;
Silberamalgam, Ag Hg, Mercursilber;
Silberglanz, Ag S, Argentit, Schwefelsilber; der orthorhombisch krystallisirende und chemisch gleiche Akanthit;
Stephanit, 6 Ag S . Sb S_3, Schwarzgiltigerz, Sprödglaserz, Melanglanz;
Sternbergit, 3 (Fe, Ag) S . Fe_2 S_3;
Stromeyerit (Ag, Cu_2) . S, Silberkupferglanz, Kupfersilberglanz;
Xanthokon, 3 Ag S . As S_3 + 3 Ag S . As S_5; und der ihm verwandte Rittingerit.

Zu den Silbererzen werden in hüttenmännischem Sinn ausserdem noch hin und wieder Minerale gezählt, welche auf Silber benutzt werden, wenn dasselbe als unwesentlicher Bestandtheil, ja selbst, wenn es nur als Beimengung darin enthalten ist, so lange es nur lohnend genug ist, das Silber dabei zu gewinnen, wie es in manchen Blei-, Wismuth-, Kupfer-, Zink-, Arsen und Eisenerzen vorkommt. *K.*

Silberfahlerz, Freibergit, Weissgiltigerz. Die im All-

---

[1]) Dessen chem. Schrift S. 1. — [2]) Dessen Beiträge Bd. I, S. 138.

gemeinen mit dem Namen Fahlerz benannten Minerale, welche vorherrschend der Formel $4(Cu_2S.RS) + RS_3$ entsprechen und einerseits neben dem Halbschwefelkupfer isomorphe Schwefelmetalle, RS, wie Schwefeleisen, Schwefelzink, Schwefelblei, Schwefelquecksilber, Schwefelsilber, enthalten, andererseits Schwefelantimon oder Schwefelarsen, RS_3, zeigen einen mannigfachen Wechsel der Bestandtheile innerhalb der allgemeinen Formel und wurden nach dem oft vorkommenden Silbergehalte und wegen der Benutzung zur Gewinnung des Silbers Gültig- oder Giltigerze (Schwarz-, Grau- und Weissgiltigerze) benannt, ohne dass diese Namen einen specifischen Unterschied nachweisen. Da auch andererseits nach den Metallen Namen, wie Kupfer-, Blei-, Zink-, Quecksilber-, Silberfahlerz gegeben wurden, so bezieht sich der Name Silberfahlerz besonders auf die, welche Silber enthalten und kommt dem am meisten zu, welches das meiste Silber enthält und wegen der hellgrauen Farbe auch Weissgiltigerz, nach dem Fundorte Freiberg in Sachsen auch Freibergit genannt wurde. Das von Freiberg von der Habachs-Fundgrube enthält, nach H. Rose[1]), 31 Proc. Silber. In Rücksicht auf die Krystallgestalten, die tesserale tetraëdrisch-hemiëdrische sind, so wie im Uebrigen schliesst es sich der Fahlerzgruppe an und hat das specif. Gewicht = 5,0 bis 5,1, die Härte = 3,0 bis 4,0. *K.*

Silberfluorid, Fluorsilber: AgF. Man löst kohlensaures Silberoxyd in wässeriger Flusssäure und verdampft zur Trockne. Das Salz ist weiss, nicht krystallisirbar. Es schmilzt bei höherer Temperatur zu einer dem Hornsilber ähnlichen grauschwarzen glänzenden Masse von blätterigem Bruch; ist sehr leicht in Wasser löslich, zieht aus der Luft rasch Feuchtigkeit an und zerfliesst. Schmilzt man dasselbe länger an der Luft, so entweicht Flusssäure und Sauerstoffgas, und metallisches Silber scheidet sich ab durch Einwirkung der in der Luft enthaltenen Feuchtigkeit. Die wässerige Lösung schmeckt stark metallisch, schwärzt die Haut, und wird durch Salzsäure und fixe Alkalien gefällt. Leitet man Chlorgas über geschmolzenes Fluorsilber, so entsteht Chlorsilber, und Fluor soll sich entwickeln (Davy), man hat aber ausser von Flussspath noch keine Gefässe gefunden, womit sich dieses nicht sofort verbände. Doppelsalze von Silberfluorid hat man noch nicht darzustellen vermocht. *V.*

Silberglätte, syn. Bleioxyd (s. 2. Aufl. Bd. II, Abthl. 2, S. 64).

Silberglas, Silberglaserz, syn. Silberglanz.

Silberglanz, hexaëdrischer Silberglanz, Argentit, Glaserz, Silberglas, Silberglaserz, Glanzerz, Weichgewächs, Schwefelsilber, *Argent sulfuré*, *Argyrose*, *Sulfuret of Silver*, Formel AgS, krystallisirt tesseral, Hexaëder für sich oder in Combination mit O, 2O2, ∞O bildend. Die Krystalle sind häufig verzogen und unregelmässig ausgebildet, einzeln oder in Gruppen aufgewachsen und bilden dadurch zahnige, treppenförmige, dendritische, gestrickte, draht- bis haarförmige Gestalten, Platten, Ueberzüge und Anflüge, auch kommt er derb und eingesprengt vor, zuweilen erdig als sogenannte Silberschwärze,

[1]) Pogg. Annal. Bd. XV, S. 576.

oder Silbermulm. Spaltbar in Spuren nach ∞ O und ∞ O ∞, Bruch hakig bis uneben. Schwärzlich bleigrau, schwarz oder braun angelaufen, metallisch glänzend, meist schwach, im Striche stärker, undurchsichtig, Strich gleichfarbig; sehr milde bis geschmeidig, Härte = 2,0 bis 2,5; specif. Gewicht = 7,0 bis 7,4. Vor dem Löthrohr auf Kohle erhitzt, schmilzt der Silberglanz ziemlich leicht, stark anschwellend, entwickelt schweflige Säure und giebt zuletzt ein geschmeidiges Silberkorn. In concentrirter Salpetersäure ist er löslich, Schwefel abscheidend. Das für die Silbergewinnung sehr wichtige Mineral findet sich besonders auf Gängen in Gneiss, Granit, Glimmer-, Amphibol-Thonschiefer, Porphyr, Trachyt u. s. w. und oft sehr reichlich und selbst in grossen Massen, wie in Sachsen, Böhmen, Ungarn, Norwegen, Sibirien, Mexiko, Peru, Chili u. a. m.

Chemisch gleich aber krystallographisch verschieden ist der Akanthit, orthorhombisch krystallisirendes Silbersulfuret, welches nach Kenngott's Mittheilung [1]) sich bei Joachimsthal in Böhmen fand, und neuerdings auch bei Freiburg in Sachsen gefunden wurde. *K.*

Silberglanz, biegsamer, *Argent sulfuré flexible*, *flexible sulphuret of Silver*, welcher nach Bournon [2]) in Ungarn vorgekommen sein soll, sowie auch die Grube Himmelfürst bei Freiberg in Sachsen als Fundort genannt wird, ist ein schwarzes metallisches Mineral, welches sehr kleine klinorhombische Krystalle bildet, nach den Längsflächen sehr vollkommen spaltbar ist und dadurch biegsame Blättchen giebt. Nach Wollaston enthält es Silber, Schwefel und etwas Eisen, und Brooke vermuthete, dass dieses Mineral mit dem Sternbergit identisch sei. *K.*

Silberhornerz, Hornsilber, Silberhornspath, Silberspath, Silberkerat, Kerat, hexaëdrisches Perl-Kerat, Chlorsilber, Hornerz, Kerargyrit, Kerargyre, *Argent muriaté*, *Argent chloruré*, *Muriate of Silver*. Nach Klaproth's [3]) und Field's [4]) Analysen Ag€l; krystallisirt tesseral, meist Hexaëder oder Combinationen ∞ O ∞. O, ∞ O ∞. ∞ O und andere darstellend; die Krystalle gewöhnlich sehr klein, aufgewachsen, einzeln oder gereiht, treppenförmig oder zu drusenartigen Häutchen und Krusten vereinigt; derb, eingesprengt, als Ueberzug und Anflug. Spaltungsflächen nicht wahrzunehmen, Bruch muschlig oder uneben. Farblos, grau, ins Gelbe, Grüne und Blaue übergehend, durch Einwirkung des Lichtes braun werdend, wachsglänzend bis Demantglanz, durchscheinend bis an den Kanten durchsichtig; geschmeidig, Härte = 1,0 bis 1,5; specif. Gewicht = 5,5 bis 5,6. Es enthält öfter Beimengungen, wie Thon (das sogenannte Buttermilchsilber, Buttermilcherz von Andreasberg am Harz). Vor dem Löthrohre für sich mit Kochen sehr leicht zu einer dunklen Perle schmelzbar, welche in der Reductionsflamme behandelt sich zu Silber reducirt, mit Kupferoxyd gemengt die Löthrohrflamme blau färbend; von Säuren wird es wenig angegriffen, in Ammoniak langsam aufgelöst. Das Mineral ist ziemlich selten, stellenweise aber so reichlich,

[1]) Dessen Uebers. 1855, S. 113. — [2]) Catalogue de la collection min. etc. par M. le comte de Bournon, Paris 1818, p. 209. — [3]) Beitr. Bd. I, S. 134; Bd. IV, S. 12 u. 13. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXIII, S. 408.

dass es zur Silbergewinnung benutzt wird, wie am Schlangenberge in Sibirien, in Mexico, Peru und Chili. *K.*

Silberhydrür, Wasserstoffsilber. Der bei der Elektrolyse einer Silberlösung am negativen Pol unter bestimmten Umständen sich abscheidende schwarze Körper ist wohl zuweilen als ein Wasserstoffsilber angesehen, ist, nach Poggendorff aber nur fein vertheiltes metallisches Silber. *Fe.*

Silberjodid, Jodsilber: AgI. Es findet sich in Mexiko in durchscheinenden geschmeidigen perlgrauen Massen. Es wird erhalten, wenn Jod mit Silber erhitzt wird, oder wenn Jodwasserstoff oder ein gelöstes Jodmetall mit salpetersaurer Silberlösung vermischt wird so lange ein Niederschlag entsteht. Es bildet sich auch bei Einwirkung von Jod auf Silberlösung.

Wenn auf Silber concentrirte Jodwasserstoffsäure gegossen wird, so löst es sich unter Wasserstoffentwickelung, bis die Säure damit gesättigt ist; erwärmt man, so beginnt die Reaction von Neuem und beim Erkalten scheiden sich grosse farblose Krystallblättchen ab, wahrscheinlich AgI . HI, die sich aber an der Luft sehr bald zersetzen. Die abgegossene Flüssigkeit liefert bei ruhigem Stehen hexagonale Prismen von Jodsilber, die dem natürlich vorkommenden sehr ähnlich sind. Wird Silber mit einem Gemisch von Jod- und Chlorwasserstoffsäure übergossen, so bildet sich nur Jodsilber; dies entsteht auch, wenn concentrirte Jodwasserstoffsäure auf Chlorsilber gegossen wird, unter Wärmeentwickelung und Entweichen von Salzsäure. Bringt man Silber in Jodkalium, welches in einem Porcellantiegel schmilzt, so bildet sich Jodsilber, und das Kalium oxydirt sich zum Theil und löst Kieselerde aus dem Tiegel auf, bisweilen reducirt das Kalium etwas Silicium (St. Claire-Deville [1]).

Das Jodsilber ist blassgelb, von 5,02 (Karsten) 5,61 (Boullay) specif. Gewicht. Es ist dem Brom- und Chlorsilber in den meisten Verhalten ähnlich, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren und kaum löslich in Ammoniak, indem es, nach Martini, sein 2500faches an Gewicht von Ammoniakflüssigkeit von 0,96 specif. Gewicht zur Lösung bedarf. Es löst sich etwas in concentrirten Lösungen der Chloride von Kalium und Natrium so wie in unterschwefligsaurem Natron und Cyankalium. Am Lichte schwärzt es sich ebenfalls, jedoch weit langsamer als Chlorsilber. Beim Erwärmen wird es jedesmal dunkelgelb, beim Erkalten wieder blass (Talbot. Erdmann [2]). Es schmilzt bei schwachem Rothglühen leicht zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer schmutzig gelben durchscheinenden, im Bruche körnigen Masse erstarrt.

Leitet man Chlorgas bei gewöhnlicher Temperatur über Jodsilber, so wird es alsbald weiss, bei gelindem Erwärmen entwickelt sich Jod und reines Chlorsilber bleibt zurück. Verdünnte Salpetersäure und Phosphorsäure verändern das Jodsilber nicht, mit concentrirter Salpeter- oder Schwefelsäure erhitzt, findet Zersetzung statt, Jod entweicht. Salpetersaure Quecksilberoxydlösung löst viel Jodsilber. Nach Vogel [3])

---

[1]) Compt. rend. T. XLII, p. 894; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1856, S. 412.
[2]) Pogg. Annal. Bd. XLVI, S. 326; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XIV, S. 123.
[3]) Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1856, S. 413.

beruht die blassere Färbung, welche Jodsilber in Ammoniak annimmt, auf einer Bildung von Jodsilberammoniak. Nach Rammelsberg[1]) absorbirt nicht geschmolzenes Jodsilber 3,6 Proc. Ammoniakgas (entsprechend der Formel $2\,AgI.NH_3$), das es jedoch an der Luft wie beim Uebergiessen mit Wasser wieder verliert.

Das Jodsilber wird durch Schmelzen mit Alkalien, so wie auf nassem Wege durch Einwirkung von Zink u. s. w. bei Gegenwart von Säuren reducirt in gleicher Weise wie Chlorsilber.

Jodsilber mit gelöstem salpetersauren Silberoxyd erhitzt, verbindet sich damit in zwei Verhältnissen, den Formeln $AgI + 2\,AgO.NO_5$ (Weltzien und Riche) und $AgI + AgO.NO_5$ (Schnaup und Kremer) entsprechend (s. d. Bd., S. 172).

Die Anwendung von Jodsilber meist gleichzeitig mit Bromsilber, zum Empfindlichmachen von Silberplatten für die Lichteinwirkung, hat Daguerre wie bekannt gelehrt; in der Photographie wird es auch auf Papier oder Collodium u. s. w. meistens mit einem Ueberschusse von salpetersaurem Silberoxyd angewandt, und ist dann sehr empfindlich für die Wirkung des Lichtes, indem durch Einwirkung desselben eine Reduction des Jod- und Bromsilbers auf der präparirten Platte stattfindet, um so stärker, je stärker das Licht; die unzersetzten Antheile von Jod- oder Bromsilber pflegt man durch Auflösen mit unterschwefligsaurem Natron, worin es sehr leicht löslich, oder durch Cyankaliumlösung zu entfernen, letztere ist aber nur verdünnt anwendbar und greift auch die reducirten Stellen sehr schnell an (s. Lichtbilder, Bd. IV, S. 895).

Kalium-Silberjodid bildet sich beim Auflösen von Jodsilber in Jodkalium; zwei dieser Verbindungen sind krystallisirt erhalten.

Wenn erhitzte concentrirte Jodkaliumlösung nur theilweise mit Silberjodid gesättigt wird, so gesteht die Lösung beim Erkalten zu einer weissen Krystallmasse, $AgI.2\,KI$.

Sättigt man sehr concentrirte Jodkaliumlösung vollständig im Kochen mit Silbersalz, so schiesst ein der Formel $AgI.KI$ entsprechendes Salz an, das aus heissem Weingeist unzersetzt umkrystallisirt werden kann. Die Krystalle werden beim Trocknen gelb, am Lichte blau (Boullay[2]). Kalter Weingeist und Wasser zersetzen diese Salze. *V.*

Silberkies oder Gelf ist der bei Schemnitz und Kremnitz und anderen Orten in Ungarn vorkommende silberhaltige Schwefelkies genannt worden. *K.*

Silberknallsäure hat man das saure knallsaure Silberoxyd genannt, und die Silberoxyd enthaltenden Doppelsalze dann als silberknallsaure Salze bezeichnet. *K.*

Silberkupferglanz, Stromeyerit, isometrischer Kupferglanz, Kupfersilberglanz, Stromeyerine, *Argent et cuivre sulphuré*, *Sulphuret of Silver and Copper*. Nach den Analysen Stromeyer's[3]), Sander's[4]) und Domeyko's[5]) Cu_2S mit AgS in wechselnden Mengen, indem die beiden Schwefelmetalle einander vertreten

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. XLVIII, S. 170. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XXXIV, p. 377. — [3]) Göttinger gelehrt. Anzeig. 1816, S. 1250. — [4]) Pogg. Annal. Bd. XL, S. 313. — [5]) Annales des min. [4.] T. III, p. 14.

und das Mineral in der Mitte zwischen dem Kupferglanz Cu_2S und dem orthorhombischen Akanthit AgS steht. Ein mit Kupferglanz isomorphes orthorhombisch krystallisirendes Mineral, welches auch derb und eingesprengt vorkommt und ziemlich selten ist. Schwärzlich bleigrau, metallisch glänzend, undurchsichtig, milde, Härte = 2,5 bis 3,0, specif. Gewicht = 6,2 bis 6,3. Vor dem Löthrohre auf Kohle zu einer grauen metallischen etwas geschmeidigen Kugel schmelzbar, welche mit Flüssen behandelt auf Kupfer reagirt und auf der Capelle mit Blei abgetrieben ein Silberkorn giebt; in Salpetersäure löslich, Schwefel abscheidend. Das Mineral findet sich am Schlangenberge in Sibirien, bei Rudolstadt in preuss. Schlesien, bei Catemo, San Felipe de Aconcagna, San Pedro Nolasco in Chili, bei Combarvalla in Peru. *K.*

Silberlegirungen. Das Silber lässt sich mit den meisten Metallen zusammenschmelzen. Es ertheilt den meisten derselben einen Theil seiner Dehnbarkeit, jedoch ist keine seiner Legirungen so weich und dehnbar als das reine Metall. Es wird aber durch kleine Beimengungen anderer Metalle nicht so leicht spröde wie Gold und selbst nicht wie Kupfer. Es hat eine auffallend stark färbende Kraft.

Mit Aluminium scheint das Silber eine der brauchbarsten Legirungen jenes Metalles zu liefern (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 633).

Mit Antimon giebt es beim Zusammenschmelzen ein sprödes silberweisses Gemisch von geringerem specifischen Gewicht, als der Rechnung nach zu erwarten ist. Durch Erhitzen an der Luft verflüchtigt und oxydirt sich das Antimon. Man erhält jedoch nur ein etwas graues nicht ganz schmeidiges Silber. Mit Blei lässt sich die Legirung leicht abtreiben. Das natürlich vorkommende Antimonsilber hat, nach Kenngott [1]), dieselbe Krystallform wie Kupferglanz. Er glaubt hiernach, dass Kupfer für Silber, sowie Schwefel für Arsen und Antimon vicariren können, und zwar 1 Aeq. Silber für 2 Aeq. Kupfer und 2 Aeq. Schwefel für 1 Aeq. Arsen oder Antimon.

Mit Arsen schmilzt Silber zu einer spröden Metallmasse, die das Arsen durch Glühen nicht vollständig verliert. Natürlich vorkommendes Arsensilber, s. 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 316.

Barium erhielt Clarke in Verbindung mit Silber beim Schmelzen von Silber mit Baryt vor dem Knallgasgebläse als eine grauweisse harte sehr glänzende und dehnbare Legirung.

Mit Blei schmilzt das Silber leicht in allen Verhältnissen zusammen, s. Bleilegirungen, 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 94, und Abtreiben, 2. Aufl. Bd. I, S. 49. Levol [2]) hat untersucht, um wieviel der Gehalt von bleihaltigem Silber und silberhaltigem Blei an den einzelnen Stellen einer Legirung, die in eine Kugelform von 50^{mm} innerem Durchmesser gegossen und rasch erkaltet war, differirte. Er fand, dass die Legirungen in der Mitte der Kugel meist reicher an Silber waren, als das berechnete Mittel erwarten liess, am ärmsten unten, reicher oben sich zeigten, jedoch nicht so reich als in der Mitte. So fand er z. B. in einer Legirung von 2 Aeq. Silber und 1 Aeq. Blei, welche nach der Rechnung überall 675 Tausendtheile Silber hätte enthalten müssen, in der Mitte 720, oben

---

[1]) Wien. Akad. Ber. Bd. IX, S. 568; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1853, S. 777.

[2]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXIX, p. 163 u. ebendas. T. XXXVI, p. 193; Compt. rend. T. XXXV, p. 63; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1853, S. 730 u. 1852, S. 423 u. 767.

672,5, unten 670,5, an der Seite 678,2 Tsthle. Silber. Bei langsamerem Erstarren findet man solche Legirungen oft in der Mitte von doppeltem Silbergehalt, wie an der Aussenseite, wenn z. B. 100 Silber mit 900 Blei legirt werden, in der Mitte einer 4 Centimeter dicken Stange 178, oben aussen 107, unten aussen 62 Thle. Silber enthaltend.

Mit Chrom. Parkes[1]) hat sich eine Legirung aus Chrom und Nickel mit anderen Metallen patentiren lassen. Er schmilzt Chromoxyd und Nickeloxyd mit Kohle und einem Fluss zusammen und legirt damit die anderen Metalle. Besondere Eigenschaften der Legirungen sind nicht angegeben.

Mit Eisen. Ein Silberbarren von 994 Tausendtheilen Feingehalt zeigte so grosse Härte, dass man daraus Messerklingen und Raspeln verfertigen konnte. Barruel[2]) fand, dass darin $3^1/_2$ Tausendtheile Eisen, 2 Tsthle. Kobalt und $^1/_2$ Tsthl. Nickel enthalten waren. Dieselben Eigenschaften zeigte eine Legirung, welche die drei Metalle zu gleichen Theilen enthielt.

Mit Gold schmilzt das Silber in allen Verhältnissen zusammen; sobald die Farbe der Legirung nicht mehr rein gelb ist, nennt man sie goldisches oder güldisches Silber.

Das natürlich vorkommende Gold enthält immer Silber; so fand G. Rose[3]) in dem Gold aus dem Goldsande bei Katharinenburg auf 989,6 Gold nur 1,6 Thle. Silber, und in einer Probe von Siränowski am Altai 609,8 Gold und 383,8 Silber. Seine vielen Analysen von natürlich vorkommendem Gold aus Sibirien, sowie die von Boussingault[4]) besonders von südamerikanischem Gold zeigen fast alle dazwischenliegenden Legirungsverhältnisse. Auch fand Rose im Goldsande von Boruschka 944 Thle. Gold auf 5 Thle. Silber und wieder 840 Thle. auf 160 Thle. Silber. Das californische Gold enthält in 1000 Thln. meist zwischen 100 und 130 Thle. Silber; das australische 80 bis 100 Thle. Silber. Zuweilen ist es auch reicher an Gold.

Levol[5]) hat gefunden, dass die Legirungen von Gold und Silber in den Aequivalentverhältnissen Au_2Ag, $AuAg$, $AuAg_2$, $AuAg_{10}$ nach dem Schmelzen und raschen Erstarren in einer eisernen Form an allen Stellen dieselbe Zusammensetzung zeigen. Da Levol dasselbe für ebenso verschieden zusammengesetzte Kupfer-Goldlegirung gefunden haben will, bei der Münzfabrikation aber ganz allgemein die Erfahrung gemacht worden ist, dass die Zainen in der Mitte reicher als aussen ausfallen, so ist die Bestätigung seiner Angaben durch andere zu erwarten. Bei der Darstellung der Legirung Au_2Ag fand er, dass, wenn er dem geschmolzenen Golde das Silber zusetzte und nach dem Schmelzen umrührte, ein heftiges Aufbrausen entstand. Das Silber hatte obenaufschwimmend Sauerstoff absorbirt, der, wie Levol meint, durch das sich verbindende Gold ausgetrieben wurde. Es ist aber unzweifelhaft, dass goldhaltiges Silber ebenfalls Sauerstoff zu absorbiren vermag, und möchte der Grund der Sauerstoffentwickelung darin zu suchen sein, dass durch Mischung der beiden geschmolzenen Metalle die Legirung einen

[1]) Chem. Gaz. 1852, p. 220; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXV, S. 312; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1852, S. 771. — [2]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXVII, S. 47. — [3]) Pogg. Annal. Bd. XXIII, S. 161; s. auch Awdejew ebendas. Bd. LIII, S. 153. — [4]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XXXIV, p. 408 et T. XLV, p. 440. — [5]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXIX, p. 163; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1853, S. 730.

anderen Schmelzpunkt als das reine Silber annahm, wenn nicht lediglich die Temperaturerniedrigung die Ursache zu dem Spratzen des Silbers respective der Legirung gewesen ist.

Die Legirung von Gold mit Silber oder Kupfer, oder mit beiden Metallen wird zu den Goldwaaren wie zu den Goldmünzen verarbeitet (s. unter Gold). Die Trennung von Gold und Silber in einer Legirung ist früher beschrieben (s. 2te Aufl. Bd. I, S. 60 u. 335).

Mit Iridium lässt sich das Silber zusammenschmelzen. Die Legirung bleibt geschmeidig. Mit Salpetersäure lässt sich das Silber ausziehen, Iridium bleibt pulverförmig zurück.

Kalium schmilzt mit Silber zusammen. Wasser veranlasst seine Oxydation. Schmilzt man Kohle, Potasche und Silber, so soll das Silber häufig kaliumhaltig werden; Serullas fand dies nicht bestätigt.

Ueber die Legirung mit Kobalt und Nickel s. oben Legirung mit Eisen, S. 951.

Die Legirung des Kupfers mit dem Silber ist von allen die wichtigste wegen der vielfachen und allgemeinen Anwendung; weil nämlich das reine Silber zu weich ist und schwierig eine schöne Politur annimmt, so pflegt man fast alle silbernen Geräthschaften sowie Silbermünzen aus mit Kupfer legirtem Silber herzustellen. Seit 1857 ist durch den Münzvertrag zwischen Oesterreich und den Staaten, welche den Zollverein bilden, festgesetzt, dass mit Festhaltung der reinen Silberwährung und auf Grundlage des Zoll-Pfundes (= 500 Grm.) die Münzverfassung der vertragenden Staaten in der Art geordnet werden soll, dass als Landesmünze zu gelten hat:

entweder der 30-Thalerfuss (an Stelle des bisherigen 14-Thalerfusses) zu 30 Thaler aus dem Pfunde feinen Silbers;

oder der 45-Guldenfuss zu 45 Gulden aus dem Pfunde feinen Silbers (Oesterreich);

oder der $52\frac{1}{2}$-Guldenfuss (in den süddeutschen Staaten an Stelle des bisherigen $24\frac{1}{2}$-Guldenfusses) zu $52\frac{1}{2}$ Gulden aus dem Pfunde feinen Silbers;

Die Münzstücke des 30-Thaler- und $52\frac{1}{2}$-Guldenfusses sollen völlig gleiche Geltung mit den im Bisherigen bezeichneten 14-Thaler- und $24\frac{1}{2}$-Guldenfusse ausgeprägten gleichnamigen Münzen haben. Es werden nur Stücke, welche der dem vereinbarten Münzfusse entsprechenden Rechnungsweise gemäss sind, ausgeprägt.

Das Remedium, d. i. die gestattete Abweichung in Plus und Minus, sowohl hinsichtlich des Gehaltes wie des Gewichtes, ist nur gestattet, weil absolute Genauigkeit nicht möglich ist, es soll aber nicht dazu dienen, an dem Gehalt und der Vollwichtigkeit zu kürzen.

Zur Bestimmung des Feingehaltes der Silbermünzen soll überall nur die Probe auf nassem Wege benutzt und der Feingehalt in Tausendtheilen angegeben werden.

Zur Erleichterung des Verkehrs sollen zwei Arten Hauptsilbermünzen unter der Benennung „Vereinsthaler“ geprägt werden.

1. Das Einvereinsthalerstück zu $\frac{1}{30}$ des Pfundes feinen Silbers mit dem Werthe von 1 Thaler in Thalerwährung, $1\frac{1}{2}$ Gulden österreichischer Währung und $1\frac{3}{4}$ Gulden süddeutscher Währung.

2. Das Zweivereinsthalerstück von gleicher Feine, doppeltem Gewicht und Werth.

Die Vereinszweithalerstücke nach der Convention vom 30. Juli 1838, sowie die im 14-Thalerfuss ausgeprägten Einthalerstücke werden den neuen Vereinsmünzen vollkommen gleichgestellt.

Das Mischungsverhältniss der Vereinsmünzen wird auf 900 Tsthle. Silber und 100 Tsthle. Kupfer festgesetzt, wonach $13\frac{1}{2}$ doppelte oder 27 einfache Vereinsthaler 1 Pfund wiegen. Die Abweichung (Remedium) im Feingehalt darf nicht mehr als 3 Tsthle., im Gewicht aber bei dem einzelnen Einvereinsthalerstück nicht mehr als 4 Tsthle., bei dem einzelnen Zweivereinsthalerstück nicht über 3 Tsthle. seines Gewichtes betragen.

Jeder der vertragenden Staaten soll bis zum December 1862 mindestens 24 Einvereinsthalerstücke, von da ab durchschnittlich jedes Jahr 4 Stück für je 100 Seelen seiner Bevölkerung prägen lassen.

Die Staaten controliren wechselseitig ihre Ausmünzungen. Scheidemünze soll künftig nur nach Bedarf geprägt und Niemand zur Annahme von mehr als dem Werth der kleinsten groben Münze gezwungen werden können. Jeder Staat soll seine Scheidemünze auf Verlangen stets gegen coursfähige Münze einwechseln und den Werth derselben nie herabsetzen.

Nächst den Vereinsmünzstücken (den Ein- und Zweithalerstücken) wird die Courantausmünzung bestehen:

a) nach dem 30-Thalerfusse in $\frac{1}{6}$-Thalerstücken (nur für das Königreich Sachsen auch in $\frac{1}{3}$-Thalerstücken);
b) nach dem 45-Guldenfusse in 2-, 1- und $\frac{1}{4}$-Guldenstücken;
c) nach dem $52\frac{1}{2}$-Guldenfusse in 2-, 1-, $\frac{1}{2}$- und $\frac{1}{4}$-Guldenstücken.

Für das $\frac{1}{6}$ Thalerstück wird der Durchmesser auf 23 Millim., das Legirungsverhältniss auf 480 Thle. Kupfer zu 520 Thln. Silber, wonach $93\frac{6}{10}$ Stück ein Pfund wiegen, die zulässige Abweichung in mehr oder weniger auf 5 Tsthle. im Gehalt und 10 Tsthle. im Gewicht des einzelnen Stückes festgesetzt. In der auszuprägenden Scheidemünze ist das Pfund feinen Silbers zu $34\frac{1}{2}$ Thaler auszubringen.

Bis jetzt enthalten 1000 Thle. Legirung bei den 5-Silbergroschen 520 Thle., bei $2\frac{1}{2}$-Silbergroschen 375 Thle., und bei den 1-Silbergroschen 220 Thle. Feinsilber. In den süddeutschen Münzen haben wir bisher bei den 6- und 3-Kreuzerstücken 333 Thle., bei den 1-Kreuzern 167 Thle. Silber in 1000 Legirung. In den älteren gangbaren Münzsorten sind in 1000 Thln. Legirung bei den Brabanter Thalern 0,875, bei den französischen Laubthalern 0,911, bei den älteren Conventionsthalern 0,837 fein Silber; der Gehalt der jetzt eingelösten österreichischen Zwanziger beträgt 586 Tausendtheile.

Nach einer Convention mehrerer deutscher Staaten im Juli 1838 war schon das 2-Thaler- oder $3\frac{1}{2}$-Guldenstück in der Legirung von 1 Thl. Kupfer mit 9 Thln. Silber als deutsche Vereinsmünze ausgeprägt. Die Gewichtseinheit in der Münzfabrikation war aber bis zu 1857 die cölnische Mark, vertragsmässig gleich 233,855 Grm. bestimmt. Dieselbe wurde für Silber in 16 Loth, das Loth in 18 Grän getheilt, eine Mark also = 288 Grän. Eine Legirung, welche in 16 Thln. 4 Loth Kupfer und 12 Loth Silber enthielt, nannte man 12löthig oder sagte, sie enthält 12 Loth fein Silber. 16 Loth reines Silber heisst eine Mark fein oder eine *feine Mark*, aber 16 Loth legirtes Silber eine *rauhe* oder *beschickte Mark*. In den Ländern, wo die Thalerwährung

gebräuchlich war, wurden aus einer Mark fein 14 Thaler in der Regel früher meist aus 12löthigem Silber (875 Tsthln.) geprägt, die Zweithalerstücke aber stets aus Silber mit einem Feingehalt von $^9/_{10}$ oder 14 Loth, 7,2 Grän. Man nannte dies die Ausprägung nach dem 14-Thalerfuss. Die rheinischen Gulden- und Halb-Guldenstücke sowie die $3^1/_2$ Vereinsguldenstücke wurden ebenfalls mit $^9/_{10}$ Feingehalt und zwar $24^1/_2$ Gulden aus der feinen Mark, folglich nach dem $24^1/_2$-Guldenfusse geprägt. Das österreichische Courantgeld wurde früher nach dem 20-Guldenfusse geprägt. Das alte sogenannte Reichsgeld nach dem 12-Thalerfusse.

In Frankreich werden 5, 2, 1, $^1/_2$ und $^1/_4$ Frankstücke geprägt mit einem Legirungsverhältniss von 900 Thln. Silber auf 100 Thln. Kupfer. 1 Frank wiegt 5 Grm. und enthält 4,5 Grm. feines Silber, oder 40 Fünffrankenstücke wiegen 1 Kilogramm.

In England werden Stücke von 5, $2^1/_2$, 1, $^1/_2$, $^1/_3$ Shilling Sterling und 3, 2, $1^1/_2$ und 1 Penny in Silber geprägt mit einem Feingehalt von $^{37}/_{40}$ oder 925 Tsthle. Silber auf 75 Tsthle. Kupfer, und 66 Shilling aus einem Troypfund der Legirung (= 373,24 Grm.). Es ist hiernach das Silbergeld um 6 bis 7 Proc. geringer als das Gold, und wird nur als Scheidemünze betrachtet. Die 5 Shillingstücke werden Crowns, die $2^1/_2$ Shillingstücke Halfcrowns die $^1/_2$ Shillingstücke Sixpence, die $^1/_3$ Shillingstücke Fourpence, die 1 Pennystücke Maundy-Money (weil sie zur Vertheilung an Arme am grünen Donnerstag verwandt werden) genannt.

Ueber den Feingehalt des Silbers, welches zu Geräthschaften und dergleichen verarbeitet wird, bestehen in Deutschland keine allgemein gültigen Gesetze. In Preussen pflegt 12löthiges oder von 750 Tsthln. Feingehalt verarbeitet zu werden. Die Probe ergiebt aber selten mehr als 725 Tsthle. Feingehalt und oft nicht über 700 Tsthle.; im Süden von Deutschland ist 13löthiges oder 812,5 Tsthle. enthaltendes dem Namen nach üblich; es pflegt aber ebenfalls in der Regel kaum 800 Tsthle. bei der Probe zu geben; in Schweden soll es 828 Tsthle. Feingehalt haben und in Frankreich verlangt das Gesetz 912,5 Tsthle. Feingehalt. Dort wird auch eine strenge Controle gegen die Verfertiger geübt, was in Deutschland nur vereinzelt der Fall ist.

Man giebt diesen Legirungen die schöne weisse Farbe des reinen Silbers, indem man sie siedet, d. h. durch Glühen das Kupfer in der äussersten Oberfläche in Oxyd verwandelt und dieses durch heisse verdünnte Schwefelsäure oder durch Kochen mit Weinsteinpulver und meistens mit Zusatz von etwas Schwefelsäure auflöst. Die dadurch porös und rein mattweiss gewordene Oberfläche lässt sich auf der härteren Unterlage von legirtem Silber mit dem Polirstahle sehr gut festdrücken und zum schönsten Spiegel poliren. Will man den Gehalt solcher gesottenen Gegenstände durch die Strichprobe erkennen, so muss man die Oberfläche erst sorgfältig abschaben (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 52).

Karmarsch [1]) hat sich bemüht nachzuweisen, dass durch hydrostatische Probe, durch Bestimmung des specifischen Gewichts von Silber-Kupferlegirungen, ihr Silbergehalt einfacher und genauer als durch

---

[1]) Mittheilungen des Gewerbevereins für das Königreich Hannover 1847, Lief. 55, S. 473; Polyt. Mittheilungen v. Karmarsch u. Volz 1846, Bd. III, Heft 3 u. 4; Auszug: Dingl. polyt. Journ. Bd. CVIII, S. 278.

die Strichprobe ermittelt werden könne, namentlich sofern es sich um geprägte oder gehämmerte Stücke handle. Die Ungleichheit in der Dichte bei gegossenen Stücken schliesst diese Probe aus. Auch ist nicht zu vergessen, dass Zinn-, Zink- und Goldgehalt der Legirung zu ganz irrigen Resultaten wie bei der Strichprobe führen, und dass selbst unter den gewöhnlichen Münzen eine grosse Zahl unganzer Stücke sich befinden, welche kein annähernd richtiges Resultat erhalten lassen.

Karmarsch hat bei seinen vielfältig wiederholten Wägungen von geprägtem Silber gefunden, dass die Resultate selten um mehr als 10 Tsthle. von der durch Capellenprobe gefundenen Feine abweichen. Bei Wägung von 66 verschiedenen Stücken fand er in 7 Fällen ganz genau denselben Feingehalt wie durch die Capellenprobe, in 25 Fällen grösser, in 34 Fällen kleiner als der Gehalt der Legirung war. Es bleibt daher die Zweckmässigkeit dieser Probe, welche mehr Sorgfalt und Zeit als eine Probe auf nassem Wege erheischt, auf die Fälle beschränkt, wo man keinen Theil des Stückes zu der chemischen Untersuchung verwenden darf, oder wo es an den nöthigen Hülfsmitteln oder an der Uebung fehlt.

Er fand ferner, dass Kupfer und Silber sich beim Legiren ausdehnen, und zwar 13löthiges um $^1/_3$ Proc., 11löthiges um $^1/_6$ Proc., 9löthiges um $^1/_4$ Proc., auch dass ausgewalztes Feinsilber sich beim Prägen um $^1/_8$ Proc. seines Volumens, 9löthiges aber nur um $^1/_{100}$ Proc. verdichte, hält jedoch selbst diese Angaben nur für ungenügend ermittelt.

Diese durch mechanischen Druck erzeugte Verdichtung ist verschieden, je nach der Feine der Legirung und der Kraft, welche darauf einwirkte, und compensirt die Ausdehnung beim Legiren nur zum kleineren Theil. Aber es ist auch keineswegs gleichgültig, wie oft und namentlich bei welcher Hitze die Legirung während des Walzens ausgeglüht wird, und ebensowenig wie oft ein und derselbe Druck auf das Stück ausgeübt wird, ob man demselben einen Stoss oder zehn Stösse unter dem gewöhnlichen Spindelprägewerke mit glatten Stempeln geben lässt, oder ob man dieselben unter einem mächtigen Matrizenwerke ausübt. Ein geprägter Thaler von $^9/_{10}$ Silber nimmt durch mässiges Hämmern mit einem 2 Pfund schweren glatten Hammer an Dichtigkeit ab. Alle diese Verhältnisse beeinträchtigen daher die Genauigkeit der hydrostatischen Probe sehr, welche jedoch für manche Zwecke, z. B. für Münzcabinette, sehr schätzenswerth ist.

Bezeichnet man mit K das specifische Gewicht des Kupfers, wie es in den Legirungen enthalten ist (was geringer als das specifische Gewicht des geprägten Kupfers sein muss, da eine Ausdehnung beim Legiren stattgefunden hat), und nimmt an, dass $^1/_{288}$ des Kupfergewichtes durch ebensoviel Silber ersetzt werde, so hat man eine Legirung von 1 Grän Feingehalt. Deshalb muss das specifische Gewicht der Legirung um $^1/_{288}$ des Unterschiedes des specifischen Gewichts des Kupfers und des Silbers erhöht werden. Setzt man diese Grösse $= p$, so muss das specifische Gewicht der Legirung $= K + p$, wäre aber die Legirung n Grän feinhaltig, so würde ihr specifisches Gewicht $= K + n \, . \, p$ sein, vorausgesetzt, dass bei der Verbindung von Silber mit Kupfer keine Volumenveränderung eintritt. Da dies aber der Fall, so kann man am einfachsten die Werthe L und p finden, wenn man die Resultate der verschiedenen von Karmarsch untersuchten Legirungen in zwei Gruppen theilt, aus jeder derselben die arithmetischen Mittel der Feingehalte ($= n$) und spe-

cifischen Gewichte ($= L$) zieht, und aus diesen doppelten Durchschnittswerthen für n und L, K und p berechnet. Das Mittel aus allen untersuchten Legirungen von 286 bis 168 Grän Feingehalt ist = 242,51 Grän, das Mittel der dazu gehörigen specifischen Gewichte = 10,2212. Für die zweite Gruppe von 150 bis 63 Grän ist das Mittel 105,12 Grän Feingehalt und 9,4025 specifisches Gewicht.

Aus den Gleichungen
$$10{,}2212 = K + 242{,}51 \, . \, p,$$
$$9{,}4205 = K + 105{,}12 \, . \, p,$$
findet sich nach der Methode der kleinsten Quadrate für
$$K = 8{,}814,$$
$$p = 0{,}00579.$$

Wenn man hiernach das specifische Gewicht einer Legirung $= L$ gefunden hat, so ist ihr Feingehalt n in Grän ausgedrückt $= \frac{L - 8{,}814}{0{,}00579}$, oder man ziehe von dem gefundenen mit drei Decimalstellen ausgedrückten specifischen Gewichte die Zahl 8,814 ab, betrachte den Rest als ganze Zahl, hänge derselben zwei Nullen an und dividire mit 579. Der Quotient giebt den Feingehalt in Gränen.

Man habe z. B. das specifische Gewicht = 10,111 gefunden, ziehe also hiervon 8,814 ab = 1,297. Dann ist der Feingehalt $= \frac{129700}{579}$ = 224 Grän = 12 Loth 8 Grän.

Um ohne Rechnung aus dem specifischen Gewichte den Feingehalt zu erkennen, dient die Tabelle auf folgender Seite, wo neben den von 2 zu 2 Grän wachsenden Feingehalt das rechnungsmässig entsprechende Gewicht gestellt ist.

Karmarsch[1]) hat ferner eine grosse Reihe von Versuchen angestellt, um zu ermitteln, welche Silber-Kupferlegirung sich am besten hinsichtlich ihres Widerstandes gegen Abnutzung zur Prägung von Geld eigene. Die Legirungen mit 5 Loth Feingehalt sind zwar die härtesten; er glaubt, dass die Legirungen unter 12 Loth Feingehalt sich wegen ihrer Farbe, welche der des edlen Metalles nicht mehr entspreche, ausgeschlossen werden müssten, dass aber die Erfahrung mit $13\frac{1}{2}$löthigem Silber, wie Conventionsgulden und Speciesthaler ausgeprägt sind, am besten den praktischen Anforderungen entspreche.

Man kann die Richtigkeit der vielen Versuche von Karmarsch über die Abnutzung anerkennen und deshalb doch nicht zu demselben Schluss wie er kommen. In der Praxis findet die hauptsächlichste Abnutzung des Geldes in den Geldschubläden der Ladentische statt, wo das Geld mit Sand und Staub gemengt, bei jedem Aufziehen gerieben wird.

In England, wo man alles Silbergeld als Scheidemünze betrachtet und behandelt, ist deshalb die Abnutzung desselben am beträchtlichsten, auch bei den grossen Silbermünzen, und bei diesen nur in dem Verhältniss geringer als sie im Vergleich zu ihrem Gewicht weniger Oberfläche wie die kleineren bieten. In Frankreich, wo die kleineren Münzen, Frank- und halbe Frankstücke auch wie die Fünffrankstücke aus $\frac{9}{10}$ Silber geprägt sind, ist nur bei ersteren die Abnutzung sehr bedeutend, die Fünffrankstücke haben sich gut erhalten. Die Zwei-

[1]) Polyt. Mitth. v. Karmarsch u. Volz 1846; Ausz.: Dingl. polyt. Journ. Bd. CVIII, T. 278.

Feingehalt. Loth.	Grän.	Specif. Gewicht.	Feingehalt. Loth.	Grän.	Specif. Gewicht.
3	—	9,127	9	10	9,810
3	2	9,138	9	12	9,822
3	4	9,150	9	14	9,833
3	6	9,161	9	16	9,845
3	8	9,173	10	—	9,856
3	10	9,185	10	2	9,868
3	12	9,196	10	4	9,879
3	14	9,208	10	6	9,891
3	16	9,219	10	8	9,903
4	—	9,231	10	10	9,914
4	2	9,242	10	12	9,926
4	4	9,254	10	14	9,937
4	6	9,266	10	16	9,949
4	8	9,277	11	—	9,961
4	10	9,289	11	2	9,972
4	12	9,300	11	4	9,984
4	14	9,312	11	6	9,995
4	16	9,324	11	8	10,007
5	—	9,335	11	10	10,018
5	2	9,347	11	12	10,030
5	4	9,358	11	14	10,042
5	6	9,370	11	16	10,053
5	8	9,382	12	—	10,065
5	10	9,393	12	2	10,076
5	12	9,405	12	4	10,088
5	14	9,416	12	6	10,099
5	16	9,428	12	8	10,111
6	—	9,439	12	10	10,123
6	2	9,451	12	12	10,134
6	4	9,463	12	14	10,146
6	6	9,474	12	16	10,157
6	8	9,486	13	—	10,169
6	10	9,497	13	2	10,181
6	12	9,509	13	4	10,192
6	14	9,520	13	6	10,204
6	16	9,532	13	8	10,215
7	—	9,544	13	10	10,227
7	2	9,555	13	12	10,238
7	4	9,567	13	14	10,250
7	6	9,578	13	16	10,262
7	8	9,590	14	—	10,273
7	10	9,602	14	2	10,285
7	12	9,613	14	4	10,296
7	14	9,625	14	6	10,308
7	16	9,636	14	8	10,319
8	—	9,648	14	10	10,331
8	2	9,659	14	12	10,343
8	4	9,671	14	14	10,354
8	6	9,683	14	16	10,366
8	8	9,694	15	—	10,377
8	10	9,706	15	2	10,389
8	12	9,717	15	4	10,400
8	14	9,729	15	6	10,412
8	16	9,740	15	8	10,424
9	—	9,752	15	10	10,435
9	2	9,764	15	12	10,447
9	4	9,775	15	14	10,458
9	6	9,787	15	16	10,470
9	8	9,798	16	—	10,482

thalerstücke von gleicher Feinheit haben bei uns noch weniger Abnutzung erlitten, weil diese wie die Fünffrankstücke nicht in der Ladencasse geschüttelt, sondern sofort zum Bilden von Rollen zur Seite gelegt zu werden pflegen.

Das in Deutschland jetzt angenommene System, die grossen Stücke des Courantgeldes aus $^9/_{10}$ Silber, die kleineren von geringerem Feingehalt auszuprägen, ist deshalb nicht zu tadeln, weil hierdurch der Abnutzung Rechnung getragen, dennoch aber das grobe Courant nicht mit nutzlosen Mengen von Kupfer gemengt, und dadurch für den Transport ungeeigneter gemacht wird. Die noch grössere Geringhaltigkeit der Scheidemünze, z. B. der 1 und $^1/_2$ Silbergroschenstücke mit nur 220 Tsthle. und der Ein-Kreuzerstücke mit 167 Tsthle. Feingehalt, ist bedingt durch die erforderliche Grösse, welche ein Geldstück mindestens haben muss, um sich hanthiren zu lassen.

Als nutzlos und sehr kostspielig und deshalb nicht nachzuahmen, erscheint der Zusatz von Nickel zu den Schweizer-Scheidemünzen. Diese Legirungen haben, obwohl sie $^1/_{10}$ Nickel enthalten, welches in dieser Verbindung völlig werthlos und nicht leicht wieder zu gewinnen ist, keine schöne Farbe, und verursachen durch ihre ungemeine Härte einen ungeheuren Verbrauch von Stempeln beim Prägen, ohne dass ein sauberes Gepräge erzielt wird.

Mit Palladium kann das Silber zusammengeschmolzen werden, bei gleichen Theilen hat die Legirung eine graue Farbe, ist weicher als Eisen, und zeigt ein specif. Gewicht von 11,29 (Chenevix), in Salpetersäure löst sie sich zu einer braunrothen Flüssigkeit.

Eine Palladium-Silberlegirung ward früher wohl statt des schwereren Platins für Zwecke der Zahnärzte benutzt, jetzt ist das Palladium hierzu viel zu kostbar.

Mit Platin schmilzt das Silber ebenfalls leicht zusammen; Silber wird schon durch geringen Zusatz von Platin bedeutend fester, aber schon bei 7 Proc. ist die Legirung wenig streckbar und minder schön von Farbe. Beträgt der Platingehalt auch nur 5 Proc., so treibt die Legirung bei der Cupellirung mit Blei schlecht und blickt gar nicht.

Diese Legirung löst sich aber in Salpetersäure; beträgt das Platin viel mehr, so bleibt ein Theil desselben ungelöst. Schwefelsäure löst daraus nur das Silber auf. Erhitzt man die Salpetersäurelösung beider Metalle mit Schwefelsäure, so scheidet sich das Platin aus. Schmilzt man silberhaltiges Platin mit saurem schwefelsauren Kali, so wird das Silber ausgezogen.

Platin findet sich in geringer Menge in den älteren Silbermünzen (so in den Kronenthalern $^1/_{100000}$ nach Pettenkofer). Wegen der Leichtigkeit der Bildung und der Schmelzbarkeit der Legirung darf man Silberverbindungen nicht in Platingefässen erhitzen.

Mit Wismuth schmilzt das Silber leicht zusammen, auf der Capelle lässt es sich mit Wismuth wie mit Blei abtreiben (s. 2te Aufl. Bd. I, S. 50). Gleiche Gewichtstheile beider Metalle liefern ein krystallinisches sprödes Gemisch von 10,709 specif. Gewicht. Dieses dehnt sich beim Erstarren nicht aus, wohl aber die Legirung mit 2 Thln. Wismuth (Marx).

Mit 2 Thln. Zink vereinigt sich 1 Thl. Silber zu einer dehnbaren Legirung mit feinkörnigem Bruch und fast Silberfarbe.

Mit $^1/_4$ Zinn bildet Silber eine harte, mit 2 Thln. Zinn eine ge-

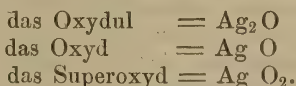
schmeidige Legirung. Durch Destillation der gefeilten Zinnlegirungen mit Quecksilberchlorid lässt sich die Scheidung am leichtesten bewerkstelligen. *V.*

Silberloth. Zum Löthen von Silber und plattirten Gegenständen dient Schlagloth, ein Gemisch aus Silber und Messing. Für 15- bis 16löthiges Silber 1 Thl. Messing mit 3 Thln. Silber, für 13löthiges Silber 1 Thl. Messing mit 2 Thln. Silber. Für geringes Silber wird das Loth meist aus gleichen Theilen Messing und Feinsilber oder aus 3 Thln. Zink mit 16 Thln. 12löthigem Silber dargestellt. *V.*

Silbermulm s. **Silberglanz** S. 946.

Silbermilch. So bezeichneten die älteren Alchymisten die durch Fällung von Silberlösung mit Kochsalz erhaltene weisse Flüssigkeit.

Silberoxyde. Es sind drei Oxydationsstufen des Silbers bekannt:


das Oxydul $= Ag_2O$
das Oxyd $= Ag\,O$
das Superoxyd $= Ag\,O_2$.

Osann[1]) glaubt noch ein Suboxyd Ag_3O dargestellt zu haben; die Existenz desselben ist aber mehr als zweifelhaft.

Silber verbindet sich direct mit Sauerstoff, mit gewöhnlichem Sauerstoff wie es scheint nur bei sehr hoher Temperatur, so bei Entladung einer Elektrisirmaschine durch Silberdraht oder dünnes Silberblech. Leicht erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur die Verbindung von Silber mit Ozon. Das Silberoxyd entsteht ferner bei Einwirkung von Säuren wie Salpetersäure, Schwefelsäure u. a. auf metallisches Silber. Aus den Silberoxydsalzen lässt sich Silberoxyd abscheiden, und Silberoxydul wie Silbersuperoxyd darstellen.

Silberoxydul.

Formel: Ag_2O. Wöhler[2]) fand 1839, dass, wenn man oxalsaures, honigsteinsaures oder citronsaures Silberoxyd im Wasserbade erwärmt und trockenes Wasserstoffgas darüber leitet, die Hälfte der Säure frei und ein dunkelbraunes Silberoxydulsalz gebildet wird. Wasser zieht die freie Säure aus, das zurückbleibende Salz ist schwer löslich in Wasser, färbt dasselbe aber braunroth wie Portwein. Kaustisches Kali scheidet aus der Lösung wie aus dem festen Salze Silberoxydul mit schwarzer Farbe ab. Nach Geuther[3]) bildet sich Silberoxydul auch beim Uebergiessen von Kupferoxydulhydrat mit salpetersaurem Silberoxyd.

Das Oxydul verändert beim Trocknen die Farbe nicht, nimmt auch mit dem Polirstahl gerieben keinen Metallglanz an. Man darf es nicht bis zu 100° C. erhitzen, weil es bei dieser Temperatur Sauerstoff entwickelt und metallisches Silber hinterlässt. Mit Salzsäure übergossen,

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXVIII, S. 97. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXX, S. 1. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXIV, S. 121.

bildet sich braunes Chlorür. Mit Sauerstoffsäuren zerfällt es in metallisches Silber und Oxydsalz. Ammoniak bewirkt dieselbe Zerlegung.

Obwohl nun das reine Silberoxydul nicht direct sich mit Säuren vereinigen kann, so scheint dies doch im Entstehungsmomente möglich. Löst man nämlich, nach Frick, kohlensaures Zinnoxydul in von salpetriger Säure ganz befreiter Salpetersäure bis zur Sättigung auf und versetzt hiermit tropfenweise eine concentrirte Lösung von ganz neutralem salpetersauren Silberoxyd und schüttelt tüchtig um, so färbt sich beim Stehen die Lösung allmälig gelblich, bräunlich, zuletzt purpurbraun. Ist die Lösung concentrirt, so scheidet sich ein brauner Niederschlag ab. Die klare Lösung, mit Schwefelsäure versetzt, lässt ebenfalls einen dunkelbraunen Niederschlag fallen, der schwefelsaures Silberoxydul sein möchte. Chromsaures, wolframsaures und molybdänsaures Silberoxydul bilden sich auch bei Einwirkung von Ammoniak auf die betreffenden Silberoxydsalze (Wöhler[1]).

Die Lösung des citronsauren oder mellithsauren Silberoxydulsalzes zersetzt sich allmälig an der Luft, sofort beim Sieden, indem sie zu schillern anfängt, gelb und braun wird, zuletzt metallisches Silber abscheidet, während Oxydsalz gelöst bleibt. Mit Ammoniak versetzt, löst sich das Oxydulsalz leicht zu einer gelbrothen Flüssigkeit; durch Kochsalz wird braunes Chlorür mit der Lösung des Oxydulsalzes gefällt.

Nach Faraday[2]) setzt die Lösung von Silberoxyd in Ammoniak beim Stehen an der Luft einen Körper ab, der bei auffallendem Lichte grau, bei durchfallendem in dünnen Lagen lebhaft gelb erscheint und sich in der Wärme schmelzend unter Sauerstoffgasentwickelung in metallisches Silber verwandelt.

Silberoxyd.

Formel: AgO. Das reine Oxyd bildet sich beim Erhitzen von kohlensaurem Silberoxyd auf 200° C., und wenn man eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd in eine heiss gesättigte Barythydratlösung giesst, jedoch nur so lange, dass eine bemerkliche alkalische Reaction der Flüssigkeit bleibt. Man lässt in einer verkorkten Flasche absetzen, übergiesst mit ausgekochtem und in verschlossenen Gefässen erkaltetem Wasser. Beim Auswaschen mit heissem Wasser scheint sich zuletzt bisweilen etwas Sauerstoff zu entwickeln. Das so dargestellte Silberoxyd ist ein braunes Pulver, das man bei 60° bis 70° C. trocknet, wobei es fast schwarz wird.

Wenn man zur Fällung Kohlensäure haltende Aetzkali- oder Natronlauge verwenden will, so ist es gut, nur soviel Silbersalz zuzugiessen, dass viel freies Alkali bleibt. Kalkwasser ist, weil es zu wenig Basis gelöst enthält, zur Fällung nicht bequem.

Werden concentrirte Kalihydrat- und Höllensteinlösungen heiss gemischt und gekocht, so erhält man das Oxyd in Form eines schweren schwarzen Pulvers, welches sich gut absetzt und leicht ausgewaschen werden kann.

Fällt man eine Silberoxydlösung in der Kälte durch Salzsäure, wäscht kalt aus und lässt den mit wenig Wasser aufgeschlämmten Nie-

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXIV, S. 119. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. IX, p. 107.

derschlag von Chlorsilber in eine kochend erhaltene kaustische Kalilauge von 1,25 bis 1,3 specif. Gewicht fliessen, so langsam dass das Kochen nicht unterbrochen wird, so zersetzt sich das Chlorsilber und man erhält reines zartes bläulich schwarzes Oxyd. Eine Probe desselben sorgfältig ausgewaschen und in Salpetersäure gelöst, darf keinen Rückstand lassen. Findet man noch Chlorsilber, so muss man den Niederschlag mit frischer Lauge im Porcellanmörser zerreiben und aufs neue kochen. Man darf nicht das Chlorsilber in kalte Lauge bringen und dann erst erwärmen, weil es sonst zusammenballt und der Einwirkung des Alkalis widersteht. Auch kann man kein schon lange gefälltes Chlorsilber anwenden, selbst wenn es sich nicht merklich dunkel gefärbt hat, weil dasselbe zu körnig geworden ist und die Zerlegung nicht mehr vollständig gestattet.

Dass sich Silberoxyd auch bei sehr heftiger Erhitzung von Silber im Knallgasgebläse oder durch Elektricität bildet, ist im Art. Silber (S. 894) schon erwähnt; in Verbindung mit Säuren entsteht es leicht durch Einwirkung von Salpetersäure oder von concentrirter Schwefelsäure auf das Metall.

Das Silberoxyd ist ein braunes oder schwarzes Pulver; nach Herapath hat das schwarze körnige Oxyd ein specif. Gewicht von 7,14. Es ist in Wasser nicht ganz unlöslich, nach Bineau[1]) bedarf es 3000 Theile zu seiner Lösung, Haloïdsalze und phosphorsaure Salze bringen darin einen Niederschlag hervor. Es soll schwach alkalisch auf Lackmuspapier reagiren und widerlich metallisch schmecken. Das Silberoxyd verhält sich den Säuren gegenüber wie eine starke Base, es neutralisirt sie vollständig und bildet damit die Silberoxydsalze (s. d. Art.). Das Silberoxyd ist bei 60⁰ bis 70⁰ C. getrocknet wasserfrei, auf 100⁰ C. erwärmt verliert es schon etwas Sauerstoff; auch am Sonnenlicht entwickelt es Sauerstoff; ob metallisches Silber oder Oxydul dabei gebildet wird, ist nicht untersucht. Beim stärkeren Erhitzen zerfällt es leicht und vollständig in Sauerstoffgas und pulveriges Silber. Nach H. Rose[2]) zieht das gefällte noch feuchte Oxyd leicht Kohlensäure aus der Luft an.

Das Silberoxyd giebt an oxydirbare Körper leicht Sauerstoff ab. Von in Wasser gelöster phosphoriger Säure wird es zu Metall, von wässeriger schwefliger Säure aber nur theilweise zu Metall reducirt, während sich phosphorsaures oder schwefelsaures Silberoxyd bildet. Durch die Berührung von Zink, Zinn und Kupfer wird es unter Wasser reducirt, aber nicht durch Eisen und Quecksilber (Fischer). Wässerige unterchlorige Säure bildet damit unter Sauerstoffentwickelung Chlorsilber (Balard). Von Kali- und Natronlauge wird es nicht verändert; übergiesst man es mit Ammoniak, so bildet sich

Silberoxyd-Ammoniak, das sogenannte Berthollet'sche Knallsilber, einer der am furchtbarsten detonnirenden Körper, die man kennt. Dasselbe wird erhalten, indem man durch Kalkwasser aus salpetersaurer Silberoxydlösung gefälltes Silberoxyd durch Filtrirpapier von der Flüssigkeit befreit und mit starkem Salmiakgeist übergiesst. Es entsteht dabei ein Geräusch, wie wenn Kalk gelöscht wird. Man lässt 12 Stunden stehen, giesst dann etwas Ammoniak oben auf, um das gebildete Häutchen zu lösen, giesst die Flüssigkeit ab und vertheilt das

[1]) Compt. rend. T. XLI, p. 509; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1855, S. 295. —
[2]) Pogg. Annal. Bd. LXXXV, S. 304 u. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIV, S. 212.

noch feuchte Knallsilber in ganz kleinen Portionen (Berthollet[1]). Nach Faraday[2]) soll man das Silberoxyd mit einer Mischung von kaustischer Kalilauge und Ammoniak übergiessen. Ersteres verhindert sowohl die Absorption von Kohlensäure wie die Lösung in überschüssigem Ammoniak. Man soll auch das Knallsilber erhalten, wenn man frisch gefälltes Chlorsilber bis zur Sättigung in concentrirtem Ammoniak löst, dazu nach und nach, so lange dadurch noch Aufbrausen der Flüssigkeit entsteht, Stückchen von reinem Kalihydrat hinzusetzt, die schwarz getrübte Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, das schwarze Pulver auf einem Filter sammelt und auswäscht, aber noch feucht es in kleine Mengen vertheilt. Ob dieser Körper nun wirklich Silberoxyd-Ammoniak ist oder ein Amid, vielleicht Stickstoffsilber, wie Serullas zuerst vermuthete, lässt sich bei der furchtbar leichten Explosibilität des Körpers nicht leicht ermitteln, da, wenn er getrocknet, oft schon die Reibung, welche eine Federfahne hervorbringt, aber selbst im nassen Zustande oft unmerkliche Ursachen ihn zu der heftigsten Detonation bringen. Es scheint hierbei metallisches Silber und freier Stickstoff zu entstehen.

Aus der über dem Niederschlag von Silberoxyd-Ammoniak sich bildenden Flüssigkeit schiessen bisweilen schwarze fast metallglänzende undurchsichtige Krystalle an, welche sehr leicht explodiren. Sie scheinen die reine Verbindung zu sein, während das Pulver vielleicht für ein Gemenge mit Suboxyd oder metallichem Silber zu halten wäre (Higgins).

Silbersuperoxyd.

Wurde von Ritter 1814 entdeckt. Formel: AgO_2. Es bildet sich bei der Elektrolyse einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, und scheidet sich am positiven Pol ab, während sich am negativen Pol Silberkrystalle bilden, wenn man als Elektroden zwei starke Platindrähte anwendet. Die Berührung des sich ablagernden Silbers und Silbersuperoxydes, welche ein Zerfallen des letzteren verursachen würde, verhindert man, indem man in die in einer grösseren Schale befindliche Silberlösung eine kleinere Schale untertaucht und den positiven Poldraht in diese, den negativen in die äussere Schale einführt.

Fischer[3]), Gmelin und Mahla[4]) haben gefunden, dass diese Krystalle stets salpetersaures Silberoxyd enthalten, wenn man sie auch so lange mit Wasser wäscht, bis dieses nicht mehr durch Salzsäure getrübt wird. Mahla fand sie nach der Formel $5\,AgO_2 + AgO.NO_5 + HO$ zusammengesetzt, es bleibt jedoch zweifelhaft, ob diese der wirklichen Constitution entspricht. Vielleicht ist das salpetersaure Salz doch nur mechanisch eingeschlossen.

Ruhland erhielt metallisch glänzende Nadeln, Grotthuss Tetraëder, Wallquist[5]) spröde, eisenschwarze Octaëder, so aneinandergereiht, dass sie wie Nadeln erscheinen; Mahla erbsengrosse Octaëder bei starkem Strom.

Schönbein[6]) hat gezeigt, dass man durch Einwirkung von Ozon

---

[1]) Crell's Annal. 1788, Bd. II, S. 390. — [2]) Pogg. Annal. Bd. XII, S. 252. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXII, S. 108. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXII, S. 289. — [5]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXI, S. 179. — [6]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLI, S. 321 u. Bd. LXXIV, S. 324.

auf Silberpulver reines Silberhyperoxyd darstellen und dieses in Salpetersäure in der Kälte zu einer tiefbraunen Flüssigkeit lösen könne, welche in der Kälte unzersetzt bleibt, bei starker Verdünnung mit Wasser wieder Hyperoxyd abscheidet, beim Erhitzen in Sauerstoff und salpetersaures Silberoxyd zerfällt.

Vorsichtig erhitzt, verliert das Superoxyd Sauerstoff und hinterlässt Oxyd; bis 110° C. rasch erhitzt, entwickelt sich plötzlich mit schwacher Verpuffung reiner Sauerstoff; mit Salzsäure übergossen, bildet sich Chlorsilber unter Entweichen von Chlor. Kochende Kochsalzlösung bildet damit unter Gasentwickelung Chlorsilber und freies Natron (?). Wirft man es in Ammoniak, so entwickelt es so rasch Stickgas, dass es racketenähnlich in der Flüssigkeit herumfährt, bis es sich gelöst hat und die ganze Flüssigkeit schäumig geworden ist. Schwefelsäure und Salpetersäure entwickeln Sauerstoff unter Bildung von Oxydsalzen; Wasserstoff reducirt erst beim Erwärmen die Krystalle, aber dann mit schwacher Explosion. In Wasserstoffsuperoxyd gebracht, zerfallen sie in metallisches Silber und sich rasch entwickelnden Sauerstoff. *V.*

Silberoxydsalze. Das Silberoxyd ist eine einsäurige Base, es hat eine grosse Affinität zu den Säuren, es sättigt dieselbe vollständig, und bildet damit neutrale Salze. Man stellt gewöhnlich zunächst das salpetersaure Silber dar durch Auflösen von Silber in Salpetersäure, und die anderen Salze mittelbar oder unmittelbar aus diesem. Die Silberoxydsalze sind häufig isomorph mit den Natronsalzen. Sie sind meistens farblos, wenn die Säure ungefärbt ist; einige sind in Wasser, die meisten in verdünnter Salpetersäure und in Ammoniak löslich. Beim Erhitzen verlieren sie, wenn die Säure flüchtig ist, dieselbe, und hinterlassen häufig unter Entwickelung von Sauerstoffgas metallisches Silber. Wasserstoff reducirt unter gewöhnlichem Druck leicht die Lösung von essigsaurem Silber, langsam das gelöste salpetersaure Salz, aber nicht die Lösung von schwefelsaurem Salz; comprimirter Wasserstoff reducirt das salpetersaure Salz schnell und auch selbst eine verdünnte Lösung von schwefelsaurem Salz, so wie eine ammoniakalische Lösung von Chlorsilber (Békétoff[1]). Nach Osann[2]) soll Wasserstoff unter gewissen Umständen auch das Silbersulfat schon bei gewöhnlichem Druck reduciren. Das Silber bleibt beim Erhitzen von Salzen mit organischer Säure sehr leicht kohlehaltig zurück (s. Silbercarburet S. 933). Vor dem Löthrohre mit kohlensaurem Natron geschmolzen, liefern alle Silbersalze ein Silberkorn. Unterphosphorige und phosphorige Säure reduciren das Oxyd löslicher Silbersalze zu Metall. Phosphorwasserstoff fällt anfangs einen voluminösen braunen Niederschlag, der metallisches Silber ist, aber erst allmälig metallisches Ansehen gewinnt (H. Rose[3]). Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium sowie die fixen Schwefelalkalimetalle fällen schwarzbraunes Schwefelsilber sowohl aus sauren wie alkalischen Lösungen; dasselbe ist auch in grossem Ueberschuss der Fällungsmittel sowie in freiem Ammoniak und in Cyankalium und in verdünnten Säuren nicht merkbar löslich. Frischgefälltes Schwefel-Eisen, -Nickel, -Kobalt oder -Mangan schlagen, in neutrale Silberlösungen gebracht, ebenfalls Schwefelsilber nieder. Schweflige Säure giebt einen weissen Niederschlag, der beim Kochen

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXVIII, S. 315. — [2]) Ebendas. Bd. LXVI, S. 102; Bd. LXXI, S. 355. — [3]) Pogg. Annal. Bd. XIV, S. 184 u. Bd. XXIV, S. 318.

grau wird; die Abscheidung des Silbers ist hier aber nicht vollständig und es soll häufig Schwefelsilber beigemengt enthalten (Vogel[1]). Schwefligsaures Ammoniak fällt reines schwefligsaures Silberoxyd mit weisser Farbe, welches allmälig in der Kälte, sofort in der Wärme zu metallischem Silber wird (H. Rose[2]). Schwefligsaures Natron reducirt in alkalischer Lösung bei Zusatz von etwas Salmiak das Chlorsilber zu Metall (Geuther[3]). Chlorwasserstoffsäure und die löslichen Chlormetalle fällen aus den wässerigen Lösungen aller Silbersalze, die unterschwefligsauren ausgenommen, weisses Chlorsilber, bei einiger Concentration der Lösung als flockig käsigen Niederschlag. Bei sehr starker Verdünnnng entsteht nur eine milchige opalisirende Trübung. Der Niederschlag färbt sich am Licht bald violett, er ist leicht löslich in Ammoniak, Cyankalium oder unterschwefligsaurem Natron, sehr schwer löslich in concentrirter Salzsäure, unlöslich in Salpetersäure. Auch Chlor veranlasst die Fällung von Chlorsilber aus den Silbersalzlösungen. Die frisch gefällten unlöslichen Silberoxydsalze mit Lösungen von Chlormetallen übergossen, verwandeln sich sämmtlich in Chlorsilber; wenn sie vorher stark getrocknet wurden nur sehr allmälig. Ueberschüssiges Zinnchlorür scheidet metallisches Silber ab.

Brom- und Jodwasserstoff sowie die löslichen Brom- und Jodmetalle geben ähnliche in Säuren unlösliche Niederschläge wie Chlorwasserstoff. Sie färben sich jedoch nicht so leicht wie Chlorsilber und nicht violett im Tageslicht. Das Bromsilber ist wenig löslich in verdünntem leichter löslich in concentrirtem Ammoniak; das gelblich gefärbte Jodsilber ist fast ganz unlöslich in Ammoniak, aber wie das Bromsilber löslich in Cyankalium.

Blausäure und lösliche Cyan- und Schwefelcyanmetalle erzeugen ebenfalls weisse käsige Niederschläge, löslich in Ammoniak und in überschüssigem Cyankalium, aber nicht in verdünnten Säuren.

Ammoniak fällt aus ganz neutralen Silbersalzlösungen einen geringen weissen Niederschlag, der von mehr Ammoniak zu einer wasserhellen Flüssigkeit gelöst wird. Saure Silberlösungen werden von Ammoniak wegen vorläufiger Bildung von Ammoniaksalz nicht gefällt. Alle fixen Alkalien schlagen aus den Silberlösungen braunes Silberoxyd nieder, welches bei Gegenwart von Zucker und anderen organischen Körpern schnell zu Metall reducirt wird; die kohlensauren Alkalien fällen gelbliches kohlensaures Silberoxyd. Gewöhnliches phosphorsaures Natron fällt eine neutrale Silberlösung noch bei zehntausendfacher Verdünnung, der gelbe Niederschlag von basisch-phosphorsaurem Silberoxyd ist in Ammoniak und Salpetersäure leicht löslich. Pyro- und metaphosphorsaures Natron giebt einen weissen Niederschlag. Chromsaures Kali erzeugt bei nicht allzu grosser Verdünnung einen schön rothen, arsenigsaures Kali einen eigelben in Essigsäure leicht löslichen, arsensaures Kali einen rothbraunen Niederschlag. Diese Niederschläge lösen sich in verdünnter Salpetersäure wie in Ammoniak.

Uranoxydul, erhalten durch Glühen von oxalsaurem Salz bei Luftabschluss, reducirt ohne Gasentwickelung salpetersaures Silberoxyd zu Metall und bildet salpetersaures Uranoxyd. Aus einer gemischten Lösung von Silberoxydsalz und Manganoxydulsalz schlagen Alkalien ein Gemenge

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXIX, S. 279. — [2]) Pogg. Annal. Bd. XXXIII, S. 240. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXIV, S. 121.

von metallischem Silber und Mangansuperoxyd nieder, was sich in Säuren sofort wieder zu Silberoxyd und Manganoxydulsalz auflöst (Wöhler[1]). Wenig Kupferoxydul zu einer verdünnten Lösung von Silbersalz gesetzt, löst sich auf, nach kurzer Zeit scheidet sich dann krystallinisches Silber ab (Geuther). Eine Eisenvitriollösung schlägt aus neutraler Silberlösung pulveriges graues Silber nieder, diese Fällung ist aber unvollständig, und mit dem metallischen Silber fällt auch etwas basisch-schwefelsaures Eisenoxyd nieder. Kocht man pulveriges Silber mit schwefelsaurer Eisenoxydlösung, so oxydirt es sich auf Kosten des Eisenoxyds, welches zu Oxydul reducirt wird, und löst sich auf, beim Erkalten scheidet es sich wieder metallisch aus und das Eisenoxyd wird regenerirt (Wetzlar). Essigsaures Eisenoxydul reducirt das salpetersaure Silber vollständig (s. S. 891). Oxalsaures Silberoxyd wird durch Eisenvitriol sogleich zu Metall reducirt; arsensaures und phosphorsaures Silberoxyd giebt damit ein Gemenge von Silber und Silberoxydul; Chlorsilber wird durch Eisenvitriol nicht verändert (Wöhler). Viele Metalle Zink, Kadmium, Kupfer, Quecksilber u. a. fällen metallisches Silber, zuweilen in dendritischen Massen (Silberbaum, *Arbor Dianae*). Viele organische Substanzen fällen meistens langsam in der Kälte, schneller in der Wärme beim Kochen aus neutralen Silbersalzlösungen metallisches Silber, so namentlich Ameisensäure, Gallussäure, Pyrogallussäure, Gerbsäure, viele andere Säuren, Aldehyde, Acetone, thierische Substanzen. Diese Reduction ist die Ursache, dass manche Silbersalze fest oder gelöst sich bei Abschluss der Luft unverändert halten, bei Zutritt von Luft durch den Staub derselben bald Silber abscheiden. Das Silber wird bei dieser Reduction zum Theil pulverig abgeschieden, so durch Gerbsäure, Ameisensäure u. s. w., bald als ein zusammenhängendes Metallhäutchen, als ein Silberspiegel, so durch Aldehyde, durch weinsaures Ammoniak, manche Oele u. s. w. (s. Versilbern S. 900). Von der Reduction der Silbersalze durch organische Körper wird namentlich beim Färben der Haare und beim Zeichnen der Wäsche Anwendung gemacht (s. bei Salpetersaures Silberoxyd d. Bd. S. 171 und Schwarzbeize S. 401. *V.*

Silberoxydul s. unter Silberoxyde, S. 959.

Silberphosphoret, Phosphorsilber. Diese lockere Verbindung wird auf trockenem Wege wie auf nassem Wege erhalten. Wird Phosphor auf schmelzendes Silber geworfen, so bildet sich Phosphorsilber, aus dem beim Erstarren ein Theil des Phosphors wieder abgeschieden wird und dann an der Luft verbrennt. Phosphorsilber bildet sich ferner beim Schmelzen von metallischem Silber mit Phosphorglas und Kohle (Pelletier) oder von phosphorsaurem Silberoxyd mit Kohle (Landgrebe). Das nach den ersten beiden Methoden erhaltene Phosphorsilber ist weiss, körnig, krystallinisch, zerspringt unter dem Hammer, lässt sich aber mit dem Messer schneiden; es enthält 20 Proc. Phosphor (AgP erfordert 22,3 Proc.) Das von Landgrebe dargestellte Phosphorsilber ist zusammengesintert, spröde, mit dem Messer zu schneiden, und auf dem Feilstrich silberglänzend, und enthält, nach ihm, 33,2 Proc. Phosphor (in AgP_2 berechnet sich 36,4 Proc.).

Wird fein vertheiltes Silber in Phosphordampf gelinde erhitzt, so

[1]) Pogg. Annal. Bd. XLI, S. 344.

wird ein schwärzlich graues Phosphorsilber, $Ag_2 P_3$, erhalten von 4,63 specif. Gewicht; es löst sich leicht in verdünnter Salpetersäure, aber nicht in Salzsäure; es ist schwierig darzustellen, da bei etwas zu starkem Erhitzen der Phosphor wieder erweicht. Wird eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd mit Phosphorwasserstoffgas behandelt, so entsteht ein Niederschlag, der nach H. Rose reines metallisches Silber ist, nach Landgrebe's wiederholten, aber dennoch zweifelhaften Angaben Phosphorsilber sein und 15,5 Proc. Phosphor (in $Ag_3 P_2$ berechnet sich 16,0 Proc.) enthalten soll. *Fe.*

Silberphyllinglanz s. Selenmolybdän, d. Bd. S. 810.

Silberprobe s. Silbererkennung, S. 911.

Silberprobe, hydrostatische, s. Silberlegirung, S. 954.

Silberpurpur. Eine verdünnte Lösung von neutralem salpetersauren Silberoxyd mit gelöstem salpetersauren Zinnoxydul versetzt, oder eine ammoniakalische Lösung des Silbersalzes mit Zinnchlorür versetzt, giebt einen braunen Niederschlag; die Farbe und die Menge des Niederschlags ist von vielen Umständen abhängig, ähnlich wie beim Goldpurpur. Fischer [1]) giebt nachstehende Vorschrift, um einen schönen Purpur zu erhalten: man bringt in eine verdünnte Säure (aus 9 Loth Salpetersäure von 1,1 specif. Gewicht und 54 Loth Wasser gemischt), die ganz kalt gehalten wird, 2 Loth Zinn, lässt es bei Luftabschluss 24 Stunden damit zusammen, giesst die Lösung ab, und verdünnt sie mit $33^3/_4$ Pfd. Wasser; in diese Lösung giesst man unter fortwährendem Umrühren 94 Gran neutrales salpetersaures Silberoxyd in 60 Loth Wasser gelöst; die Lösung wird zuerst gelb, zuletzt dunkelpurpurbraun, worauf noch verdünnte Schwefelsäure (15 Loth Wasser, $1^1/_2$ Loth Schwefelsäure) zugemischt wird; man lässt den Niederschlag absetzen, wäscht aus und trocknet. Der Niederschlag ist dunkelpurpurbraun, er ist unlöslich in Wasser, und wird weder durch Ammoniak noch durch kochende Salzsäure verändert; er soll nicht die Glasflüsse färben. Die Zusammensetzung dieses Körpers, der Zinn, Silber und Sauerstoff enthält, ist weiter nicht genau bekannt, ob er zinnsaures Silberoxydul enthält, oder ob ein Zinnsesquioxyd darin ist, bleibt zu untersuchen. *Fe.*

Silbersalpeter, syn. für salpetersaures Silberoxyd (s. d. Bd. S. 171).

Silberschwärze s. Silberglanz, S. 946.

Silberschwefelcyanid, Silberrhodanid, Schwefelcyan-, Sulfocyan- oder Rhodansilber: $Ag C_2 NS_2$ oder $Ag Cy S_2$. Wenn salpetersaure Silberlösung mit Rhodankaliumlösung versetzt wird, bildet sich ein weisser käsiger Niederschlag, der sich nicht in Wasser oder verdünnten Säuren, jedoch in überschüssigem Rhodankalium sehr leicht löst, er löst sich in Ammoniak schwierig und nur beim Erhitzen, ist aber nicht löslich in Rhodanammonium, salpetersaurem Silberoxyd und Salpetersäure (Aschoff). Der gut ausgewaschene Niederschlag schwärzt

[1]) Schweigg. Journ. Bd. LVI, S. 368.

sich am Licht weniger als Chlorsilber. Chlor wirkt schon in der Kälte, noch lebhafter beim Erwärmen darauf ein; es bildet sich, wenn Chlorgas angewandt wird, nur Chlorschwefel, Chlorcyan und Chlorsilber (Völkel[1]). Chlorwasser zersetzt das Silberrhodanür in Chlorsilber, Schwefel, Ammoniak und Kohlensäure (Grotthuss).

Silberrhodanid bildet mit den Rhodanalkalimetallen lösliche Doppelsalze; frisch gefälltes Silberoxyd, mit Rhodanammonium digerirt, löst sich unter Ammoniakentwickelung, auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich Rhodansilber ab.

Kalium-Silberschwefelcyanid: $K\text{Cy}S_2 + Ag\text{Cy}S_2$. Wenn man eine concentrirte Lösung von Silberrhodanid in Kaliumrhodanür einige Zeit unter eine Glocke mit Schwefelsäure stellt, bilden sich grosse rhombenoctaëdrische farblose Krystalle, welche man sorgfältig durch Abtrocknen von der Mutterlauge befreit. Die Krystalle sind sehr glänzend, luftbeständig und etwas biegsam. Mit Wasser übergossen, zersetzen sie sich und hinterlassen reines Rhodansilber. Bis 140° C. erhitzt, schmilzt die Verbindung unzersetzt. Bei stärkerer Hitze zersetzt und schwärzt sie sich. Setzt man vorsichtiges Schmelzen einige Zeit fort, so bleibt dann bisweilen beim Uebergiessen mit Wasser Rhodansilber in langen Prismen zurück. Frisch gefälltes Cyansilber löst sich in concentrirter Rhodankaliumlösung sehr leicht. Wasser fällt daraus weisses Rhodansilber (Hull[2]).

Versetzt man, nach Gössmann[3]), eine mässig concentrirte Lösung des Doppelsalzes von Silberschwefelcyanid und Kalium- oder Ammoniumschwefelcyanid mit Ammoniak, so erfüllt sich bald die ganze Flüssigkeit mit perlmutterglänzenden Blättchen von Silberrhodanid.

Uebergiesst man ein Stück des zur Trockne verdampften Doppelsalzes mit Ammoniak, so bildet sich eine dem Chlorsilber ähnlich aussehende Masse, die sich jedoch bald in einen schönen, aus Silberschwefelcyanid bestehenden Krystallbrei verwandelt.

Aehnliche Erscheinungen, wie das Ammoniak, bringt verdünnte Salzsäure hervor, nur zerfallen die Krystalle bald zu einem körnigen Pulver. *V.*

Silberselencyanid, $Ag C_2 N Se_2$ oder $Ag \text{Cy} Se_2$, wird, nach Crookes[4]), erhalten als ein dem Chlorsilber ähnlicher Niederschlag, wenn man salpetersaures Silber mit Selencyankalium versetzt. Vermischt man aber die Silberlösung vorher mit einem Ueberschuss von Ammoniak, so scheidet sich das Silberselencyanid in atlasglänzenden Krystallen ab, die in Wasser, Ammoniak und verdünnten Säuren fast unlöslich sind. Beim Kochen mit concentrirten Säuren scheidet sich, wenn sie nicht oxydirend wirken, sofort Selen ab. *V.*

Silberseleniet, Selensilber, $AgSe$, kommt krystallinisch in der Natur vor. Es bildet sich leicht beim Zusammenschmelzen von Silber und Selen. Silber läuft bei der Berührung mit Dämpfen von Selen, seleniger Säure und Selenwasserstoff schwarz an. Leitet man Selenwasserstoff in Silberlösungen, so entsteht ein schwarzer Niederschlag, der beim Trocknen dunkelgrau wird. Derselbe schmilzt bei Glühhitze ohne

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIII, S. 99. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIII, S. 99. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. C, S. 76. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIII, S. 177.

Selen zu verlieren zu einer silberweissen etwas hämmerbaren Masse. Es lässt sich das Selen auch nicht vollständig abrösten. Selbst beim Schmelzen mit Alkalien oder Borax verliert es das Selen nicht, und Eisen legirt sich damit zu einer dunkelgrauen Verbindung. Das Selensilber löst sich in kochender Salpetersäure zu selenigsaurem Silberoxyd, welches sich beim Erkalten krystallinisch, bei Wasserzusatz pulverförmig abscheidet. Durch Schmelzen des gefällten Selensilbers mit mehr Selen nimmt es noch einmal soviel Selen auf, $Ag Se_2$, und schmilzt zu einer spiegelnden Masse, welche das Selen wohl beim Glühen aber nicht beim Rösten zurückhält. *V.*

Silberstahl s. unter Stahl Art. Eisen.

Silbersulfhypophosphit, syn. Phosphorsulfür-Silber (s. Bd. VI, S. 466).

Silbersulfocyanid s. Silberschwefelcyanid S. 966.

Silbersulfophosphit, syn. Phosphorsulfid-Silber (s. Bd. VI, S. 469).

Silbersulfuret, Schwefelsilber: $Ag S$. Bis jetzt ist nur diese einzige Schweflungsstufe des Silbers bekannt. Sie kommt bisweilen in Octaëdern und den davon abgeleiteten Formen als Silberglanz in der Natur krystallisirt vor; meistens mit elektronegativen Metallsulfiden verbunden, so mit Antimon- oder Arsensulfid im dunkeln und lichten Rothgiltigerz, im Fahlerz, im Sprödglaserz, im Polybasit u. a.; mit Kupfersulfür im Silberkupferglanz. Das Silbersulfuret ist isomorph mit dem Kupfersulfür, $Cu_2 S$. Künstlich lässt es sich auf trockenem Wege leicht darstellen, wenn man Silber mit einem Ueberschuss an Schwefel zusammenschmilzt, der Ueberschuss des letzteren verdampft. Durocher[1]) will es krystallisirt erhalten haben, indem er Schwefelwasserstoff auf die Dämpfe von durch Hitze in Dampf verwandeltes Chlorsilber wirken liess. Becquerel hat es auch auf galvanischem Wege in Octaëdern krystallisirt erhalten.

Das Schwefelsilber bildet sich auch, wenn Schwefelwasserstoff selbst bei gewöhnlicher Temperatur auf metallisches Silber einwirkt. Daher laufen Silbergeräthe in Räumen, wo Schwefelwasserstoff sich vorfindet, sehr leicht an. Wenn man in Silberlösungen Schwefelwasserstoff leitet, wird Schwefelsilber als brauner oder schwarzer Niederschlag gefällt.

Das geschmolzene Schwefelsilber bildet beim Erstarren eine krystallinische bleigraue metallglänzende Masse, welche gehämmert werden kann ohne zu zerspringen, und so weich ist, dass man sie mit dem Messer schneiden kann. Man hat sogar Medaillen daraus geprägt.

Das natürliche Schwefelsilber hat ein specif. Gewicht = 7,0, das künstliche nach Karsten 6,85. Faraday[2]) glaubte gefunden zu haben, dass das Schwefelsilber ähnlich wie Metalle die Elektricität leite, ohne zersetzt zu werden, dass das Leitungsvermögen aber wie bei Elektrolyten mit der Temperatur zunehme. Hittorff[3]) hat dargethan, dass das Schwefelsilber, wenn dasselbe kein im regulinischen Zustand ausge-

---

[1]) Compt. rend. T. XXXII, p. 823; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1851, S. 17.
[2]) Pogg. Annal. Bd. XXXI, S. 241. — [3]) Pogg. Annal. Bd. LXXXIV, S. 1.

schiedenes Silber enthält, in demselben Verhältniss, in welchem es leitet, auch zersetzt wird.

Das Schwefelsilber ist unlöslich in Wasser, wie in Ammoniak, in Cyankalium und in verdünnter Säure.

Durch Glühen an der Luft wird das Schwefelsilber nur sehr langsam zerlegt, es lässt sich schwer durch Rösten aller Schwefel austreiben; ist die Hitze dabei nicht sehr hoch, so bildet sich schwefelsaures Silberoxyd, was eine hohe Temperatur zur Zerlegung bedarf. (Siehe Silbergewinnung nach Ziervogel's Methode, S. 928).

Glüht man es in Wasserstoffgas, so entwickelt sich Schwefelwasserstoff, aber aller Schwefel ist schwer auch auf diese Weise zu entfernen (Regnault). Chlorgas zersetzt es in der Kälte nicht, in der Hitze nur sehr langsam (H. Rose[1]). Beim Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure löst es sich unter Abscheidung von Schwefel. Es wird durch Kupferchloridlösung nicht zerlegt, ist jedoch Kochsalz vorhanden, so bildet sich Chlorsilber und Kupfersulfuret.

Mit Silber lässt sich das Schwefelsilber in jedem Verhältinss zusammenschmelzen.

Schmelzendes Schwefelsilber, mit Eisen in Berührung gebracht, zerlegt sich sofort unter Bildung von Schwefeleisen und Abscheidung von metallischem jedoch nicht eisenfreiem Silber. Blei wirkt ebenso, der Ueberschuss des Bleies nimmt alles Silber auf.

Die Verwendung von Schwefelsilber in Gemeinschaft mit anderen Schwefelmetallen, um schwarze Zeichnungen auf gravirtem Silber hervorzubringen, ist unter dem Namen Niello (s. d. Bd. V, S. 571) bekannt.

Man hat das Schwefelsilber auch zum Färben von Haar gewöhnlich so angewandt, dass man diese zuerst mit einer meistens ammoniakalischen Lösung von Silbersalz präparirte, und dann mit einer Lösung von Einfach-Schwefelkalium behandelte.

Das Schwefelsilber ist in Cyankalium fast unlöslich. Da die Silbergeräthschaften aber in der Regel aus kupferhaltigen Silberlegirungen bestehen, und Schwefelkupfer in Cyankalium sehr löslich ist, so bedient man sich zur Reinigung angelaufener Silbergefässe des letzteren, oder der von Böttger[2]) angegebenen Methode (s. S. 896).

V.

Silbersuperoxyd s. unter Silberoxyde, S. 962).

Silbervitriol, syn. für schwefelsaures Silberoxyd (s. d. Bd. S. 566).

Silberweiss s. Schieferweiss, Bd. II, 2, S. 48.

Silberwismuth, eine Verbindung? des Silbers mit Wismuth, soll in den Silbergruben von San Antonio bei Copiapo in Chili vorkommen und nach Domeyko[3]), 60,1 Proc. Silber, 10,1 Wismuth, 7,8 Kupfer, 2,8 Arsen, 19,2 Gangart enthalten. Es bildet in einem grauen thonigen Ganggesteine eingewachsene silberweisse ins Gelbe stechende geschmeidige metallische Blättchen und ist in Salpetersäure löslich. *K.*

Silberwismuthglanz s. Schapbachit d. Bd. S. 291.

---

[1]) Pogg. Ann. Bd. XLII, S. 540. — [2]) Jahresber. d. phys. Vereins. Frankf. 1855 — 56; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXX, S. 431; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLIII, S. 464. — [3]) Annales d. min. T. VI, p. 165.

Silex; *Silex*. Der ursprünglich lateinische Name des Kieselsteins oder Feuersteins, daher die Kieselsäure den Namen *Acidum silicicum*, und das darin enthaltene Element den Silicium erhielt.

Silicate, *Silicates*, syn. Kieselsaure Salze (s. Bd. IV, S. 338). In neuester Zeit haben Fremy[1]) und Bödecker[2]) einiges über die Formeln dieser Salze angegeben.

Silicit. Dieses von Thomson so benannte Mineral aus dem Basalt der Grafschaft Antrim in Irland, scheint dem Labradorit verwandt zu sein. Es ist derb, spaltbar, im Bruche flachmuschlig, glasartig glänzend, gelblich weiss, hat die Härte = 6,5 bis 7,0 und das specifische Gewicht = 2,666. Mit Borax giebt es ein farbloses Glas und enthält, nach Thomson[3]), 54,8 Proc. Kieselsäure, 28,4 Thonerde, 12,4 Kalk, 4,0 Eisenoxydul, 0,6 Wasser. *K.*

Silicium, Kiesel. Dieses durch sein häufiges Vorkommen in den Bestandtheilen unserer Erdrinde so wichtige Element ist in neuester Zeit mehrfach untersucht, die Arbeiten von Wöhler und Deville über diesen Körper haben uns wichtige Aufschlüsse gegeben, weshalb es nöthig erscheint, dem, was früher unter »Kiesel« (Bd. IV, S. 316) gesagt ist, hier die vielen neuen Thatsachen ergänzend zuzufügen. Das Aequivalent des Siliciums ist 21,3 (266,5); nach Dumas[4]) 21,0. L. Gmelin[5]) hatte, nach Gaudin und Kühn, es vorgezogen, das Aequivalent des Siliciums zu 14,2 zu nehmen; Kopp[6]) macht darauf aufmerksam, dass, wenn sich dieses auch nicht aus der Siedpunktdifferenz der Chlor- und Bromverbindungen mit Sicherheit herleiten lasse, doch die specifischen Gewichte der dampfförmigen Siliciumverbindungen für Si = 14,2 sprechen (was auch Einbrodt[7]) schon hervorgehoben hatte), während die specifische Wärme der Verbindungen Si = 21,3 wahrscheinlicher erscheinen lassen. Bödecker[8]) schliesst aus der Dampfdichte der Verbindungen und der specifischen Wärme der Dämpfe, dass Si = 14 sei, er nimmt aber die Kieselsäure dann nicht zu SiO_2, sondern zu Si_2O_4, und entsprechend die anderen Verbindungen; für diese Annahme würde die Thatsache sprechen, dass Silicium und Kohlenstoff grosse Aehnlichkeit zeigen, und demnach dann auch ihre Sauerstoffsäuren, die Kieselsäure und Kohlensäure, analoge Zusammensetzung zeigen würden, Si_2O_4 und C_2O_4.

Marignac[9]) schliesst aus dem Isomorphismus der vielen Zinnfluoridverbindungen mit den gleichzusammengesetzten Siliciumfluoridverbindungen (die Doppelverbindungen von Calcium, Strontium, Nickel, Zink, Silber, Eisen u. a.), dass diese Verbindungen analoge Zusammensetzung haben, und dass Si daher = 14 sei.

So wird immer mehr die Ansicht geltend, dass das Aequivalent des Siliciums = 14 sei, und die Kieselsäure SiO_2, oder vielleicht besser

---

[1]) Compt. rend. T. XLIII, p. 1146. — [2]) Die Zusammensetzung der natürlichen Silicate. Göttingen 1857. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXI, S. 496. — [4]) Compt. rend. T. XLV, p. 709; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CV, S. 74. — [5]) Handb. d. Chem. 5. Aufl. Bd. II, S. 320. — [6]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVIII, S. 265. — [7]) Ebendas. Bd. LV, S. 332. — [8]) Die gesetzmässigen Beziehungen zwischen Zusammensetzung, Dichtigkeit u. s. w. Göttingen 1857; im Ausz. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIV, S. 205. — [9]) Compt. rend. T. XLVI, p. 854; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVII, S. 94.

Si_2O_4; da aber auch manche Erscheinungen dagegen sprechen, namentlich die einfachere Formel mancher Silicate, so wird das Aequivalentgewicht bisher durchgängig noch zu Si = 21 angenommen.

Junot[1]) gab an, dass er aus einer möglichst neutralen Lösung von Kieselgallerte in kohlensaurem Natron nach Zusatz von Cyankalium durch Elektrolyse reines Silicium als einen silberweissen stark glänzenden Ueberzug auf Kupfer und anderen Metallen erhalten habe; ebenso sollten andere Metalle auf galvanischem Wege sich reduciren lassen; Balard[2]) fand, dass die angeblichen Ueberzüge von Silicium, Wolfram u. s. w. Silber seien. Gore[3]) giebt jedoch auch an, durch Elektrolyse von kieselsaurem Kali (durch Zusammenschmelzen von 1 Thl. Kieselsäure und 2¼ Thln. kohlensauren Kali) Silicium als reinen weissen Ueberzug auf Kupfer erhalten zu haben. Wöhler und Deville haben sich hauptsächlich mit der Darstellung von Silicium beschäftigt; Deville erhielt es zuerst aus unreinem Aluminium in krystallinischer Form, er sprach dann die Vermuthung aus, dass Silicium wie Kohlenstoff in drei verschiedenen allotropischen Modificationen vorkommen möge, welche Annahme durch die Untersuchungen von Wöhler und von ihm vollkommen bestätigt wurden; die genannten Chemiker fanden Methoden, diese verschiedenen allotropischen Modificationen darzustellen, und sie haben die Eigenschaften derselben weiter untersucht.

I. Amorphes Silicium.

Diese von Berzelius (1824) zuerst dargestellte Modification wird, nach Deville[4]), durch Einwirkung von Natrium auf Chlorsilicium erhalten; zu seiner Darstellung bringt man in ein weites Glasrohr, das innen mit dünnen Glimmerblättchen ausgekleidet ist, mehrere Porcellanschiffchen mit Natrium; mit dem Glasrohr ist eine tubulirte Retorte verbunden, durch deren Tubulus ein Gasleitungsrohr geht zum Einleiten von trockenem Wasserstoffgas und ein Trichterrohr zum Einbringen von Chlorsilicium; die Spitze des Trichters geht bis zur unteren Wandung der Retorte und ist hier durch wenig Quecksilber abgesperrt. Der ganze Apparat wird zuerst mit trockenem Wasserstoffgas gefüllt, das Glasrohr mit Natrium zum Rothglühen erhitzt, und dann durch das Trichterrohr etwas Chlorsilicium in die Retorte gebracht, und diese darauf gelinde erwärmt; das entweichende Chlorsiliciumgas wird in dem Glasrohr von dem Natrium unter starker Licht- und Wärmeentwickelung zersetzt. Man fährt mit dem Einleiten von Chlorsiliciumdampf fort, bis alles metallisches Natrium verschwunden ist und das Glasrohr selbst schmilzt. Die Masse wird dann mit kochendem Wasser so lange ausgewaschen, bis alles Chlornatrium entfernt ist, worauf das zurückbleibende Silicium getrocknet wird. Es erscheint in Wasser suspendirt glänzend und glimmerartig, und zeigt alle Eigenschaften, welche, nach Berzelius, das stark erhitzte amorphe Silicium zeigt (Bd. IV, S. 317).

Nach Wöhler stellt man das amorphe Silicium leicht dar, indem

---

[1]) Institut 1853, p. 97; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1853, S. 335. — [2]) Compt. rend. T. XLI, p. 1069; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1855, S. 326. — [3]) Philosoph. Magaz. [4.] Bd. VII, S. 227; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1854, S. 332. — [4]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLIX, p. 62; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVII, S. 364; Chem. Centralbl. 1856, S. 170; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1856, S. 348.

man gleiche Theile Fluorsiliciumkalium und trockenes Chlornatrium mengt; man setzt in kleine Stücke zerschnittenes Natrium hinzu, und trägt das Gemenge in einen glühenden Thontiegel ein, bedeckt den Tiegel und erhitzt ihn bis zum schwachen Glühen; nach dem Erkalten wird die Masse mit salzsäurehaltendem Wasser ausgekocht, und dann mit Flusssäure behandelt, um eingemengte Kieselerde zu entfernen.

Auf elektrolytischem Wege wird das Silicium erhalten, indem man gleiche Theile Fluorkalium und Fluornatrium vor der Gebläselampe zusammenschmilzt, Kieselerde darin löst, und nun in die flüssig gehaltene Masse die Polenden einer aus vier Bunsen'schen Elementen bestehenden Batterie eintaucht; als positiver Pol dient Platin, an dem sich Sauerstoff abscheidet, am negativen Pol aus Kohle scheidet sich Silicium ab; würde hier Platin genommen, so bildete sich sogleich leicht schmelzbares Platinsilicium.

Das Silicium ist schmelzbar[1]) und geschmolzen krystallisirt es beim Erkalten; Despretz schmolz es zwischen den Polen einer Batterie von 600 Bunsen'schen Elementen, unter gleichzeitiger Anwendung eines Brennglases und einer Wasserstoffflamme; nach Deville liegt der Schmelzpunkt von Silicium zwischen dem des Gusseisens und des Stahls; um es zu schmelzen, erhitzt man es, nach ihm, in einem Platintiegel, der innen mit einer dichten und dicken Schicht Kalk überzogen ist und in einem Thontiegel eingesetzt wird, vor der Gebläselampe; das Silicium bildet so geschmolzen kleine elliptische Tropfen. Erhitzt man Siliciumzink über die Verdampfungstemperatur des letzteren, so geht alles Zink fort, und es bleibt geschmolzenes Silicium zurück, das sich in Formen giessen lässt (Deville).

Beim Zusammenpressen von weniger als 3 Grm. schwammförmigem Silicium unter einer hydraulischen Presse fand bei einer 300 Atmosphärendruck ungefähr gleichkommenden Pressung eine sehr heftige Detonation statt, wobei der zur Aufnahme des Schwammes dienende eiserne Ring durchschnitten aber nicht verbogen war, Stahlsplitter der Form waren einige Millimeter tief in das Gusseisen eingetrieben (Chenot[2]).

II. Graphitartiges Silicium.

Siliciumgraphit. Diese Form des Siliciums ward zuerst von Deville[3]) beobachtet; er erhielt sie aus einem unreinen Aluminium, welches durch Elektrolyse aus unreinem Chloraluminium-Natrium dargestellt war. Das unreine Aluminium war körnig krystallinisch brüchig, grauem Roheisen ähnlich; es enthielt 89,7 eisenhaltendes Aluminium neben 10,3 Silicium, welches zurückbleibt, wenn die Masse mit concentrirter Salzsäure zuletzt in der Siedhitze behandelt wird.

---

[1]) Deville macht darauf aufmerksam, dass fein vertheiltes Silicium, dessen einzelne Theilchen mit einem dünnen Ueberzug von fast unschmelzbarer Kieselerde überzogen sind, dadurch unschmelzbar erscheint. Aehnliche Erscheinungen zeigen sich bei anderen Körpern, so z. B. bei fein vertheiltem Zinkstaub der Zinkhütten. Despretz gelang das Schmelzen von Silicium dadurch, dass er eine hinreichend hohe Temperatur anwandte, um auch die eingemengte Kieselerde zu schmelzen. Deville bewirkte das Schmelzen der letzteren durch Zusatz von Kalk.

[2]) Compt. rend. T. XL, p. 969; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXV, S. 374.

[3]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLIII, p. 31 u. T. XLIX, p. 70; Compt. rend. T. XL, p. 1034; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1855, S. 361.

Nach Deville wird dieser Siliciumgraphit auch erhalten, wenn man Porcellanschiffchen mit Natrium in ein Porcellanrohr bringt, und in der Rothglühhitze mit Chlorsilicium oder Fluorsilicium behandelt; nach dem Auswaschen bleibt amorphes Silicium; man erhitzt es nun mit Chlornatrium bis zum Verflüchtigen des grössten Theils desselben und wäscht dann aus; es bleibt hier neben geschmolzenem Silicium graphitartiges Silicium zurück.

Wöhler[1]) erhielt sprödes Aluminium, welches Siliciumgraphit enthielt, als er Kryolith mit Natrium in Thontiegeln reducirte; zur Darstellung des Graphits schmilzt er daher Aluminium mit 20 bis 40 Fluorsiliciumnatrium oder Fluorsiliciumkalium ungefähr bei Silberschmelzhitze, erhält diese Hitze etwa $^1/_4$ Stunde lang und lässt dann ruhig erkalten; man findet beim Zerschlagen des Tiegels neben einer dichten Schlacke einen dunkeleisenschwarzen spröden Regulus; man zerdrückt ihn ohne ihn zu pulverisiren, und zieht das Aluminium mit concentrirter Salzsäure zuletzt unter Erwärmung aus; nachdem so alles Aluminium entfernt ist, erwärmt man die Masse in einem Platingefäss mit mässig starker Flusssäure, um etwas Kieselsäure zu lösen, und trocknet dann nach dem Auswaschen mit Wasser.

Die Kügelchen von Siliciumaluminium, nach dieser Methode erhalten, sind merkwürdiger Weise bei der Temperatur, bei welcher sie sich gebildet haben, nicht wieder schmelzbar; werden sie zum Glühen erhitzt in kaltes Wasser geworfen, so fliesst ungefähr das halbe Volumen an Aluminium als zusammenhängende Masse aus, das Silicium aber bleibt hier in Form der Kugel als eine mit Höhlungen versehene zackige krystallinische Masse zurück. Das so erhaltene Aluminium kann wieder zur Darstellung von Silicium verwendet werden; es ist daher zweckmässig, aus dem rohen Silicium vor der Behandlung mit Salzsäure in der angegebenen Weise einen Theil des Aluminiums abzuscheiden (Wöhler).

Statt Fluorsiliciumkalium kann man auch ein Gemenge von geschmolzenem Wasserglas und Kryolith nehmen, und zwar auf 1 Aluminium 5 Wasserglas und 10 Kryolith; die beiden letzteren werden gepulvert und gemengt, die Hälfte davon in einem hessischen Tiegel gebracht, das Aluminium hineingelegt und die andere Hälfte darauf geschüttet. Durch Schmelzen, wie angegeben, erhält man dunkeleisenschwarze mit Silicium ganz gesättigte Metallkörner, an deren Oberfläche sich oft glänzende 3- und 6 seitige Tafeln von reinem Silicium erkennen lassen.

Wöhler erhielt nach der angegebenen Methode mit 100 Aluminium 70 bis 80 Thle. Siliciumaluminium, welches $^2/_3$ bis $^3/_4$ seines Gewichts an Silicium enthielt.

Nach Deville erhält man Siliciumaluminium, wenn man Aluminium mit eisenfreiem Glas bei Weissglühhitze schmilzt, die löcherige Metallmasse hinterlässt mit Säuren behandelt graphitartiges Silicium gemengt mit krystallisirtem.

Das graphitartige Silicium bildet mehr oder weniger deutliche

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVII, S. 266 u. Bd. CII, S. 382; Pogg. Annal. Bd. XCVII, S. 484; Chem. Centralbl. 1856, S. 140 u. 1857, S. 816; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1856, S. 356 u. 1857, S. 159; Annal. de chim. et phys. [3.] T. XLVII, p. 116.

undurchsichtige metallischglänzende Krystallblättchen, ähnlich dem natürlichen wie dem Hohofengraphit; doch hat es einen stärkeren Metallglanz als diese und eine etwas ins Bleigraue gehende Farbe; fein zerrieben giebt es ein dunkelbraunes Pulver. Um das Silicium in besser ausgebildeten Krystallen zu erhalten, muss man überschüssiges Aluminium nehmen und nicht zu lange schmelzen; das Aluminium enthält dann weniger Silicium als sonst, aber es entstehen so leichter einzelne wohl ausgebildete Krystalle, grosse sechsseitige Blättchen, deren Kanten häufig wie beim Diamant gekrümmt sind. Das Silicium ritzt das Glas stark, aber nicht den Topas; sein specif. Gewicht ist bei 10° C. = 2,490 bis 2,493; es ist also leichter als das krystallisirte Oxyd der Quarz oder Bergkrystall, dessen specif. Gewicht = 2,6 bis 2,8 angegeben wird, während die amorphe Kieselsäure ein specif. Gewicht = 2,2 hat; es leitet die Elektricität vollständig.

Das graphitartige Silicium verhält sich sehr indifferent gegen Sauerstoff; in der Sauerstoffgas-Weingeistlampe zum Weissglühen erhitzt, verbrennt es nicht, verliert nicht einmal den Glanz und verändert das Gewicht nicht. Mit kohlensaurem Alkali geschmolzen, oxydirt es sich zu Kieselsäure unter Licht- und Wärmeentwickelung auf Kosten der Kohlensäure, wobei sich Kohle abscheidet und Kohlenoxyd entweicht. Es wird von keiner Säure angegriffen, dagegen schon von einer erwärmten mässig starken Kali- oder Natronlauge unter Entwickelung von Wasserstoffgas aufgelöst. In einem Strom von Chlorgas erhitzt, verbrennt es leicht und vollständig zu Chlorsilicium; enthielt es Kieselsäure beigemengt, so bleibt diese zurück.

III. Krystallisirtes Silicium.

Siliciumdiamant. Die Modification des Siliciums, welche dem Diamant beim Kohlenstoff entspricht, ist von Deville dargestellt; sie entsteht beim Auflösen von Silicium in Aluminium oder Zink. Zu seiner Darstellung verbindet man eine Porcellanröhre, die einige Schiffchen mit etwas (je 8 bis 10 Grm.) eisenfreiem Aluminium enthält, mit einer tubulirten Retorte, in deren Tubulus eine Zuleitungsröhre für ganz trockenen Wasserstoff angebracht ist, und ein Trichterrohr zum Nachgiessen von Chlorsilicium; beide Röhren sind unten durch etwas auf dem Boden der Retorte befindliches Quecksilber abgesperrt. An dem anderen Ende ist das Porcellanrohr durch einen Vorstoss mit einem Kühlapparat in Verbindung gebracht zur Ableitung des unzersetzt entweichenden Chlorsiliciums, da dieses im Ueberschuss angewandt werden muss. Der ganze Apparat wird zuerst mit trockenem Wasserstoffgas gefüllt, das Porcellanrohr zum lebhaften Rothglühen erhitzt, dann Chlorsilicium in die Retorte gebracht, und durch Erwärmen verdampft; es findet die Zersetzung desselben unter lebhafter Wärmeentwickelung und unter Umherspritzen glänzender Funken statt. Das gebildete Silicium löst sich in dem Aluminium auf; da aber die Menge des ersteren immer zunimmt, die des Aluminiums aber abnimmt durch seine Verwandlung in Chlorid, so scheidet sich das Silicium bald krystallinisch ab. Nach beendigter Operation findet man das Silicium in dem Schiffchen in grossen und schönen Nadeln, was wie es scheint daher herrührt, dass bei der Zersetzung des Chlorsiliciums ein Umherspritzen der Masse stattfindet.

Wenn man bei der Darstellung statt Chlorsilicium Fluorsilicium anwendet, so erhält man die Nadeln des Siliciums in der weissen Masse des gebildeten Fluoraluminiums eingewachsen, so dass ein solches Stück oft wie Nadeln von Eisenglanz auf Flussspath aussieht.

Die Nadeln des krystallisirten Siliciums sind dunkeleisengrau, im reflectirten Lichte röthlich und irisirend wie Eisenglanz, dem sie auch in Farbe und Härte gleichen, sie ritzen das Glas und schneiden es sogar wie Diamant. Die Krystalle gehören dem regulären Octaëder an, zuweilen finden sich solche rundum ausgebildete Krystalle (Descloizeaux[1]), häufiger finden sich als sechsseitige Prismen erscheinende Aggregate von Tetraëdern und Octaëdern, die in der Richtung einer hexaëdrischen Achse aneinandergereiht sind, an den Enden durch ein Tetraëder von 70° 32′ Kantenwinkel begrenzt (Senarmont[2]).

Silicium ist in geschmolzenem Zink wie in Aluminium löslich, und scheidet sich beim Erstarren desselben fast vollständig wieder ab; man kann daher zur Darstellung von krystallisirtem Kiesel statt Aluminium auch Zink anwenden. Man trägt ein inniges Gemenge von 3 Thln. Fluorsiliciumkalium mit 1 Thl. fein zerschnittenem Natrium und 1 Thl. gekörntem Zink in einen glühenden Tiegel, und erhitzt nach erfolgter Reduction zum Rothglühen, bis die Schlacke vollständig geschmolzen ist; die Hitze darf aber nicht so weit steigen, dass Zink verdampft. Man lässt langsam erkalten, und findet dann nach dem Zerschlagen in dem oberen Theile der Zinkmasse lange Nadeln (in der Richtung einer octaëdrischen Axe aneinander gereihte Octaëder); man kocht zuerst mit Salzsäure, dann mit Salpetersäure aus, wobei das Silicium zurückbleibt (Deville und Caron[3]).

Wenn man ganz reines Silicium haben will, muss man mit ganz reinen Materialien arbeiten, namentlich ganz reines und besonders eisenfreies Aluminium verwenden, was oft schwierig so ganz rein zu erhalten ist; ein Gehalt an Silicium ist natürlich nicht hinderlich. Man kann noch das Silicium von den beigemengten fremden Substanzen reinigen durch aufeinander folgende Behandlung mit kochendem Königswasser, Erhitzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali bis etwas über den Schmelzpunkt desselben, und Ausziehen mit heisser Flusssäure.

Um krystallisirtes Silicium durch Schmelzen darzustellen, reducirt man Siliciumchlorid mittelst Natrium (s. S. 972) in eisenfreien Porcellanschiffchen; das dabei erhaltene Gemenge von Chlornatrium und Silicium wird mit den Theilen der Porcellanschiffchen, welche durch das Natrium stark angegriffen und theilweise zu Silicium wurden, in einem Tiegel aus dichter Gaskohle, der in einem anderen Tiegel aus Aetzkalk steht, in einem Gebläsefeuer erhitzt, und zwar so stark, dass das Chlornatrium verdampft; das Porcellan wird dabei zu einer glasartigen Masse geschmolzen, auf der sich das Silicium in stahlgrünen glänzenden, spröden Kügelchen findet (bei Verarbeitung von 25 bis 30 Grm. Natrium wurden Kügelchen von 7 bis 8 Millim. Durchmesser gefunden), die Glas ritzen und selbst schneiden; sie zeigen keine Spaltbarkeit, aber die Streifung beweist die krystallinische Beschaffenheit.

---

[1]) Institut 1856, p. 81. — [2]) Compt. rend. T. XLII, p. 52; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVII, S. 264 u. Bd. LXVIII, S. 544; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1856, S. 351. — [3]) Compt. rend. T. XLV, p. 163; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIV, S. 232; Chem. Centralbl. 1857, S. 637; Jahresber. 1857, S. 160.

Wird nicht stark genug erhitzt, so findet man zwischen den Siliciumkügelchen noch Chlornatrium, und zuweilen finden sich darin deutliche nadelförmige Krystalle von Silicium.

Man kann auch geschmolzenes Silicium darstellen, indem man gepulvertes ganz eisenfreies Glas (aus 98 Kieselerde, 27 isländischem Doppelspath und 21 reinem kohlensauren Kalk in einem Platintiegel zusammengeschmolzen) mit einer nur zur Zersetzung der Hälfte hinreichenden Menge klein geschnittenen Natriums in einer Röhre bis zum Rothglühen erhitzt; die Reduction findet hier ohne lebhafte Wärmeentwickelung statt; die dabei erhaltene schwarze Masse wird in einem Kohlentiegel, der in einem gewöhnlichen Thontiegel eingeschlossen ist, im Gebläseofen einer heftigen Hitze ausgesetzt; in der geschmolzenen obsidianartigen Masse findet sich Silicium in kleinen, stahlgrauen, spröden Kügelchen. *Fe.*

Siliciumbromide, Kieselbromide. Von Verbindungen zwischen Brom und Kiesel sind zwei bekannt, das der Kieselsäure entsprechende Bromid, und das dem Siliciumoxyd analoge Bromür.

Siliciumperbromid.

Siliciumbromid, Kieselbromid, Bromkiesel. Formel: $Si\bar{B}r_3$. Von Serullas entdeckt. Es bildet sich bei Einwirkung von Bromdampf auf Silicium oder auf ein Gemenge von Kieselerde und Kohle. Man stellt ein inniges Gemenge von Kieselerde mit Kohle dar, indem man ein Gemenge von Kieselerde, Kienruss mit Oel, Theer u. dergl. anmacht, und in einem bedeckten Tiegel gut ausglüht. Dies Gemenge, welches hinreichend Kohle enthalten muss, wird in kleinen Stücken in ein Porcellanrohr gebracht, in dessen einem Ende eine Retorte mit Brom angebracht ist, während das andere Ende durch einen Vorstoss mit einer in Eis stehenden Kühlvorrichtung, am besten einer U-förmigen Röhre in Verbindung steht. Nachdem das Porcellanrohr zum Glühen erhitzt ist, leitet man allmälig Bromdampf darüber; Brom haltendes Bromsilicium sammelt sich dann in der abgekühlten Vorlage, während Kohlenoxydgas entweicht. Um das Bromsilicium zu reinigen, wird es mit Quecksilber geschüttelt, welches das freie Brom aufnimmt und Bromquecksilber bildet, von dem man das reine Brom abdestillirt. Es ist dann eine farblose Flüssigkeit, sein specif. Gewicht = 2,813, es riecht scharf (zugleich oft etwas ätherartig, nach Serullas von beigemengtem Bromkohlenstoff), es erstarrt bei — 12° bis — 15° C. zu einer undurchsichtigen weissen schwach perlmutterglänzenden Masse, sein Ausdehnungscoëfficient beträgt zwischen 0° und 149,5° C.

$$= 0{,}00095257\,t + 0{,}00000075674\,t^2 + 0{,}0000000002921\,t^3.$$

Es siedet bei 153,4° C. (bei 762 Millim. Druck); es raucht sehr stark an feuchter Luft, mit Wasser in Berührung zerfällt es sogleich, und unter Erhitzung in Kieselgallerte und Bromwasserstoff; mit Kalium erwärmt zersetzt es sich unter Detonation.

Siliciumbromid.

Silicium- oder Kieselbromür. Die dem Siliciumoxyd entsprechende Bromverbindung ist für sich nicht bekannt; sondern nur in Verbindung mit Bromwasserstoff. Der Siliciumbromid-Brom-

wasserstoff, $Si_2Br_3 + 2HBr$, ist von Buff und Wöhler[1]) zuerst dargestellt. Er wird erhalten, indem man Bromwasserstoff über glühendes krystallinisches Silicium und die sich entwickelnden Gase durch ein U-förmiges, in einer Mischung von Kochsalz und Eis abgekühltes Rohr leitet, in gleicher Weise wie die entsprechende Chlorverbindung erhalten wird (s. unten). Das Product ist durch freies Brom gelb gefärbt und wird deshalb mit Quecksilber behandelt. Es ist dann ein farbloses Liquidum von ungefähr 2,5 specif. Gewicht; es raucht an der Luft stark, in Wasser gebracht, wird es augenblicklich zersetzt, es bildet sich zunächst auf der Oberfläche eine Hülle von Siliciumoxydhydrat, die das noch eingeschlossene Bromür einige Zeit vor Zersetzung schützt.

Fe.

Siliciumchloride. Bis jetzt kennen wir bestimmt nur zwei Verbindungen zwischen Silicium und Chlor, das Siliciumperchlorid oder Kieselchlorid, der Kieselsäure proportional zusammengesetzt, und das Siliciumchlorid, dem Siliciumoxyd proportional. Die erstere Verbindung, $SiCl_3$, ist früher als Kieselchlorid (Bd. IV, S. 322) beschrieben.

Siliciumchlorid.

Silicium- oder Kieselchlorür, das dem Oxyd entsprechende Chlorid, Si_2Cl_3, ist bis jetzt nur in Verbindung mit Chlorwasserstoff bekannt, als Siliciumchlorid-Chlorwasserstoff, $2Si_2Cl_3 + HCl$; es ist zuerst von Buff und Wöhler[2]) (1857) dargestellt und wird durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf krystallisirtes Silicium erhalten. Man bringt das Silicium in eine lange Glasröhre, die man bis nicht zum sichtbaren Glühen erhitzt, während man einen Strom von trockenem Chlorwasserstoff durchleitet. Die sich bildenden gasförmigen Producte leitet man durch ein U-förmiges, in einer Mischung von Salz und Eis abgekühltes Rohr, wo sich der Siliciumchlorid-Chlorwasserstoff verdichtet, während Wasserstoff entweicht, den man zum Abscheiden der noch beigemengten Chlorverbindung mittelst einer vorn sehr weiten Glasröhre durch Wasser leitet, welches fortwährend auf 0° abgekühlt wird, wo sich dann Siliciumoxydhydrat (s. d. Art., S. 983) als weisse Substanz abscheidet. Es ist wichtig, das Silicium nur sehr schwach zu erhitzen, weil sonst das Chlorür sich zersetzt und gewöhnliches Siliciumperchlorid entsteht.

Die in dem U-förmigen Rohre condensirte Flüssigkeit ist ein Gemenge verschiedener Verbindungen; man unterwirft sie am besten aus dem Verdichtungsapparat selbst durch Eintauchen in warmes Wasser einer fractionirten Rectification; das Sieden beginnt gewöhnlich bei 28° bis 30° C., der Siedepunkt steigt rasch auf 40° bis 43° C., bei welcher Temperatur das meiste übergeht; zuletzt steigt der Siedepunkt auf 60° C. und selbst höher (ein Mal sogar auf 92° C.).

Das bei 40° bis 43° C. Uebergegangene ist Siliciumchlorür-Chlorwasserstoff; es ist eine farblose leicht bewegliche Flüssigkeit von reizendem Geruch und ungefähr 1,65 specif. Gewicht; sie siedet bei

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIV, S. 99; Jahresber. v. Kopp u. Will, 1857, S. 169. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIV, S. 94; Chem. Centralbl. 1857, S. 776; Jahresber. v. Kopp u. Will. 1857, S. 168.

etwa 42° C., raucht an der Luft stark unter Bildung weisser Nebel; der Dampf ist so leicht entzündlich wie Aetherdampf und brennt mit schwach leuchtender grünlicher Flamme; mit Sauerstoff gemengt verpufft der Dampf beim Durchschlagen des elektrischen Funkens leicht, und verbrennt unter heftiger Explosion mit weissem Feuer, wobei sich die Wand des Verpuffungsrohrs mit Kieselsäure bedeckt; die Hälfte des Siliciums bleibt aber mit allem Chlor verbunden als Siliciumperchlorid zurück.

Wird der Dampf des Chlorürs durch ein glühendes Rohr geleitet, so zerfällt es leicht in amorphes Silicium, welches als brauner Spiegel das Rohr überzieht, in Siliciumperchlorid und Chlorwasserstoff.

Mit Wasser zersetzt sich das Siliciumchlorür sogleich und unter starker Erhitzung, es bildet sich Salzsäure und weisses nicht gelatinöses Siliciumoxydhydrat. Absoluter Alkohol und Aether absorbiren das vergaste Chlorür in grosser Menge und ohne Abscheidung von Oxyd; die so erhaltenen Lösungen rauchen an der Luft, und hinterlassen beim freiwilligen Verdunsten über Schwefelsäure und Kalkhydrat ein theils weisses erdiges, theils durchscheinendes Oxyd, welches eine Aethylverbindung zu enthalten scheint. Die alkoholische Lösung des Chlorürs wird beim Stehen nach einiger Zeit zu einer durchscheinenden Gallerte.

Wird das Siliciumchlorid in Dampfform über schmelzendes Aluminium geleitet, so wird es leicht zersetzt, es entweicht Wasserstoffgas und Aluminiumchlorid sublimirt, während das übrige Aluminium sich mit einer schwarzen krystallinischen Rinde von Silicium bedeckt; zugleich scheidet sich in der Röhre etwas dunkelbraunes amorphes Silicium ab.

Anhang.

Siliciumchloride von unbekannter Zusammensetzung. Ausser den beiden vorstehend besprochenen Siliciumchloriden bilden sich, wie es scheint, auch ein oder vielleicht mehrere Chloride bei Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Silicium, Chlorverbindungen die sich von dem Siliciumchlorid-Chlorwasserstoff durch grössere oder geringere Flüchtigkeit unterscheiden.

Bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf krystallisirtes Silicium entsteht neben dem bei 42° C. siedenden Product eine viel flüchtigere Verbindung, die sich zum Theil bei — 15° C. mit den weniger flüchtigen Producten verdichtet (weshalb die Flüssigkeit schon bei 28° C. anfängt zu sieden), theils mit den entweichenden Gasen fortgeht und sich in Berührung mit Wasser zersetzt, wobei sich Salzsäure und ein Siliciumoxyd bildet. Dieses flüchtige Chlorür scheint sich namentlich in grösserer Menge zu bilden beim Erhitzen von amorphem Silicium in Chlorwasserstoff; die Zersetzung erfolgt hier sehr rasch, es verdichtet sich höchstens eine geringe Menge bei — 15° C. condensirbarer Producte, während der entweichende Wasserstoff, durch Wasser geleitet, grosse Mengen von Oxyd absetzt, welches vielleicht das Hydrat eines Oxyds von der Zusammensetzung $Si_3 O_4$ ist, d. i. einer Verbindung von $Si O$ mit $Si_2 O_3$.

Es ist oben (S. 977) erwähnt, dass bei der Rectification des rohen Siliciumchlorür-Chlorwasserstoffs (aus krystallisirtem Silicium und Chlorwasserstoff) der Siedepunkt des Rückstandes weit über 42° C. steige, und selbst auf 92° C.; die bei dieser Temperatur siedende Flüssigkeit, in einem

Glase in Dampfform mit Luft in Berührung gebracht, verbrannte augenblicklich mit rothem Feuer und unter heftiger Explosion, unter Abscheidung von braunem Silicium; in einem offnen Schälchen zum Verdampfen erhitzt, entzündete sich die Verbindung und brannte mit rother funkelnder Flamme von selbst fort unter Verbreitung von sauren Dämpfen. Bei gewöhnlicher Temperatur raucht diese Verbindung an der Luft und bildet dichtere Nebel als das Siliciumchlorür-Chlorwasserstoff. Die Zusammensetzung der Verbindung ist nicht bekannt, ob sie vielleicht Siliciumwasserstoff enthält, oder ob dieses sich beim Sieden der Flüssigkeit bildet. *Fe.*

Siliciumfluorid. Die der Kieselsäure entsprechende Fluorverbindung, das Siliciumperfluorid, ist früher (Bd. IV, S. 324) ausführlich beschrieben. In neuerer Zeit haben Marignac und Knop noch verschiedene Verbindungen von Siliciumperfluorid dargestellt.

Marignac [1]) hat gefunden, dass die Fluorsilicate von Calcium, Nickel, Strontium, Silber und Zink die den analogen Fluorstannaten entsprechende Zusammensetzung, und gleiche Krystallform mit ihnen haben, woraus er schliesst, dass die Kieselsäure SiO_2 analog der Zinnsäure SnO_2 ist.

Knop [2]) hat gezeigt, dass Fluorsiliciumgas sich leicht und vollständig in absolutem Alkohol löst, welche Lösung ihrem Verhalten nach wie eine concentrirte Säure erscheint und die Zusammensetzung $C_8H_{12}O_4 . SiF_3$ giebt; sie enthält, nach ihm, kieselsaures Aethyloxyd neben Fluorsilicium-Aethyl und Wasser. Diese Lösung wird beim Erhitzen zersetzt, es entweicht reichlich Fluorsilicium und es bleibt ein bei 79,7° C. siedendes Product.

Wird die Lösung von Fluorsilicium in absolutem Alkohol erst mit Wasser und dann mit Ammoniak versetzt, so scheidet sich Kieselsäuregallerte ab; wird die Lösung mit absolutem Alkohol verdünnt und dann mit wenig Ammoniak versetzt, so scheidet sich ein Fluorsilicium-Ammonium, $5 NH_4F . 4 SiF_3$, ab.

Wird die Lösung von Fluorsilicium in Alkohol mit absolutem Alkohol und Anilin versetzt, so bildet sich ein feiner weisser Niederschlag von Fluorsiliciumwasserstoff-Anilin, $3 (C_{12}H_7N . HF) + 2 SiF_3$. Wird die alkoholische Lösung des Fluorsiliciums mit Harnstoff versetzt, so bildet sich je nach der Menge derselben $3 (C_2H_4N_2O_2 . HF) + 2 SiF_3$ oder $3 (2 C_2H_4N_2O_2 . HF) 2 SiF_3$; beide Salze sind weiss und krystallinisch; sie sind schwer löslich, beim Erhitzen zersetzen sie sich; es verflüchtigt sich Fluorsilicium-Ammonium, und im Rückstand findet sich Cyanursäure.

Knop glaubt, dass die Lösung des Fluorsilicium in absolutem Alkohol als Reagens angewendet werden dürfte, indem es mit einigen Alkaloiden Niederschläge giebt, wie mit Chinin und Morphin, andere aber nicht fällt, wie Cinchonin und Narkotin.

Eine dem Siliciumoxyd entsprechende Fluorverbindung ist noch nicht dargestellt; Deville [3]) giebt an, dass beim Erhitzen von Aluminium in Fluorsiliciumgas in Porcellanröhren bei Kirschrothglühhitze

---

[1]) Compt. rend. T. XLVI. p. 854; Journ. f. prakt. Chem. LXXIV, S. 161.
[2]) Chem. Centralbl. 1858, S. 388 u. 404. — [3]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLIX, p. 76.

sich im Anfang eine sehr geringe Menge einer sehr flüchtigen Verbindung gebildet hat, die nach seiner Vermuthung Siliciumfluorür ist.

Ob eine dem Chlorsilicium-Chlorwasserstoff analoge Fluorverbindung in ähnlicher Weise sich erhalten lässt wie jene, ist nicht versucht, aber an und für sich nicht unwahrscheinlich. *Fe.*

Siliciumjodide. Ein der Kieselsäure entsprechendes Jodid hat bis jetzt nicht dargestellt werden können; glühendes Silicium verbindet sich nicht mit Jod. Dagegen zersetzt erhitztes krystallisirtes Silicium das Jodwasserstoffgas und es bildet sich

Siliciumjodid-Jodwasserstoff oder Siliciumjodür-Jodwasserstoff, $Si_2I_3 + 2HI$. Diese von Buff und Wöhler[1]) entdeckte Verbindung wird erhalten, wenn man Jodwasserstoffgas über erhitztes krystallisirtes Silicium leitet, in gleicher Weise wie bei der Darstellung der entsprechenden Chlorverbindung (S. 977); das Jodür verdichtet sich ohne stärkere Abkühlung in dem kälteren Ende des hinreichend langen Glasrohrs. Es ist eine dunkelrothe spröde Masse, sie ist leicht schmelzbar und erstarrt beim Erkalten krystallinisch; stärker erhitzt siedet die Verbindung und destillirt ohne Zersetzung über. Dieses Jodür raucht an der Luft stark und wird dann zuerst lebhaft zinnoberroth, zuletzt schneeweiss. In Wasser färbt es sich sogleich zinnoberroth, wird aber nur langsam davon zersetzt. In Schwefelkohlenstoff löst es sich in grosser Menge mit blutrother Farbe; aus der in einer Retorte concentrirten Lösung krystallisirt es beim Erkalten in dunkelrothen Krystallen; in Natronlauge löst es sich unter Entwickelung von Wasserstoffgas. *Fe.*

Siliciummetalle, Kieselmetalle (s. Bd. IV, S. 333). Nachdem die Forschungen der neuesten Zeit noch weiter die Aehnlichkeit zwischen Kohle und Silicium bestätigt haben, haben Deville und Caron verschiedene Versuche über Verbindungen von Silicium mit Metallen angestellt. Es verbindet sich leicht mit Aluminium, Zink, Platin, namentlich auch mit Eisen (s. d. Art.) und anderen Metallen, dagegen scheint es sich nicht mit Blei zu verbinden, und auch nicht mit Natrium, wahrscheinlich auch nicht mit Kalium; Berzelius hatte angegeben, dass das aus Fluorsiliciumkalium mit Kalium dargestellte amorphe Silicium auch Siliciumkalium beigemengt enthalte, nach Deville enthält es etwas Kalium aber nur mechanisch eingemengt. Gegenüber dem Aluminium und Zink verhält sich das Silicium wie die Kohle zum Gusseisen, es löst sich beim Erhitzen in diesen geschmolzenen Metallen, scheidet sich beim Erkalten grösstentheils wieder ab, und zwar in krystallinischer Form, ein Verhalten, worauf die Darstellung des diamantartigen Siliciums beruht (s. oben S. 974). Wöhler hat endlich gezeigt, dass einige Siliciummetalle noch durch Einwirkung von Siliciumwasserstoff auf Lösungen der Metallsalze entstehen.

Mit Eisen giebt Silicium dem Gusseisen oder dem Stahl ähnliche Massen.

Kaliumsilicium. Berzelius nahm an, dass sich bei Darstellung von amorphem Silicium durch Einwirkung von Kalium auf Fluorsiliciumkalium auch Siliciumkalium bilde, welches sich beim Hinzu-

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIV, S. 99; Jahresber. v. Kopp u. Will 1857, S. 169.

bringen von Wasser zerlegt; nach Deville ist dem Silicium etwas Kalium nur beigemengt, wenn es in Ueberschuss genommen war.

Mit Kupfer bildet Silicium sehr harte Legierungen, welche man deshalb als Kupferstahl bezeichnen kann. Ein weisses sehr hartes der Feile widerstehendes Kupfersilicium bildet sich bei der Darstellung von Silicium aus Chlorsilicium und Natrium in Kupferschiffchen. Diese Legirungen enthalten das Silicium gleichmässig vertheilt, sie geben durch Saigern nichts ab; mit dem Gehalt an Silicium nimmt die Härte zu, aber die Dehnbarkeit ab. Ein Kupfersilicium von 12 Thln. Silicium auf 88 Thle. Kupfer wird erhalten durch Zusammenschmelzen von 3 Thln. Fluorsiliciumkalium [1]), 1 Thl. Natrium und 1 Thl. Kupferdrehspänen bei so hoher Temperatur, dass auf dem geschmolzenen Metall eine dünnflüssige Schlacke [2]) schwimmt. Diese Legirung ist weiss hart und spröde, sie schmilzt leichter als Silber.

Durch Zusammenschmelzen mit mehr Kupfer erhält man eine 4,8 Proc. Silicium haltende schön hell-bronzefarbige Legirung, welche die gleiche Schmelzbarkeit hat wie gewöhnliche Bronze, etwas weniger hart ist als Eisen, sich wie dieses Metall bearbeiten lässt, sehr dehnbar ist und sich zu Draht ausziehen lässt, der mindestens die gleiche Festigkeit hat wie Eisendraht.

Durch Fällen von schwefelsaurem Kupferoxyd mit Siliciumwasserstoff wird Siliciumkupfer als eine dunkel kupferfarbene, in dünnen Schichten braungelb durchscheinende Haut erhalten; dieses so dargestellte Siliciummetall ist sehr leicht oxydirbar; an der Luft verwandelt es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch in citrongelbes kieselsaures Kupferoxydul; mit verdünnter Salpetersäure zersetzt es sich sogleich unter Abscheidung von metallischem Kupfer; Salzsäure löst es unter Entwickelung von Wasserstoffgas und Abscheidung von Siliciumoxyd. In Kalilauge gebracht entwickelt es lebhaft Wasserstoffgas unter Abscheidung von siliciumfreiem Kupfer; auch mit Ammoniak in Berührung entwickelt es sogleich Wasserstoffgas.

Magnesiumsilicium. Die zur Darstellung von Siliciumwasserstoff durch Zusammenschmelzen von Chlormagnesium, Chlornatrium, Fluorsiliciumnatrium mit Natrium erhaltene Masse enthält neben freiem Silicium Siliciummagnesium, und zwar zwei verschiedene Verbindungen, eine welche bei Einwirkung von Salmiaklösung oder von Salzsäure Siliciumwasserstoffgas entwickelt, und eine welche mit Salzsäure übergossen freies Wasserstoffgas und Siliciumoxyd giebt.

Das Siliciummagnesium findet sich in der Schlacke, welche zur Entwickelung von Siliciumwasserstoff (s. S. 986) dient, in kleinen metallglänzenden schwarzen Kügelchen, die mit Salmiaklösung zur Entfernung von reinem Magnesium behandelt eine Verbindung Mg_2Si in kleinen bleigrauen regulären Octaëdern zurückliessen; diese Verbindung löst sich in Salzsäure unter Entwickelung von Siliciumwasserstoffgas und festem Siliciumoxyd (Wöhler).

---

[1]) Man kann statt dieses Salzes ein Gemenge von Sand und Kochsalz nehmen, die Reduction geht aber dann weniger leicht vor sich.

[2]) Die Schlacke besteht aus zwei Schichten, die eine ist leichtflüssig und durchscheinend, die andere teigig und schwarz; die letztere giebt mit Kupfer bei sehr hoher Temperatur geschmolzen weisses Siliciummetall

Mangan und Silicium verbinden sich auch leicht; Wöhler[1]) zeigte, dass das von Brunner[2]) dargestellte Mangan Silicium enthalte, und Brunner fand in verschiedenen Proben 1,6 bis 6,8 Proc. Kiesel; wird das Metall mit Kochsalz und Kieselerde umgeschmolzen, so steigt der Gehalt an Silicium auf 9,8 Proc.

Durch Schmelzen von Fluormangan, Wasserglas, Kryolith und Natrium, oder von Manganchlorür mit Wasserglas, Kochsalz, Flussspath und Natrium erhielt Wöhler Mangansilicium, welches 11,4 bis 13,0 Proc. Silicium enthielt.

Das Kieselmangan ist auf dem Bruch blättrig-krystallinisch, es ist hart und spröde, ritzt Glas, nimmt eine schöne Politur an, oxydirt sich nicht merkbar an der Luft, löst sich in Salzsäure unter Entwickelung von Siliciumwasserstoffgas und Bildung von Siliciumoxyd, was sich auf den einzelnen Stücken absetzt und dadurch die Auflösung verlangsamt.

Wird das Siliciummangan zerstossen mit seinem doppelten Gewicht Chlornatrium, dem 1 Proc. chlorsaures Kali zugesetzt ist, gemengt und nach dem Schmelzen 8 bis 10 Minuten auf Weissgluth erhitzt, so wird ein Mangan erhalten, welches nur etwa $^1/_{1000}$ Silicium enthält, dennoch hinsichtlich Farbe, Härte und Glanz die gleichen Eigenschaften zeigt wie die kieselreicheren Legirungen.

Platin verbindet sich leicht mit Silicium und bildet eine sehr schmelzbare Legirung; wenn man daher Silicium in einem mit Kalk ausgefüttertem Platintiegel schmilzt, so wird, wenn der Kalk nicht dicht genug ist, Silicium an das Platin kommen, worauf dieses dann sogleich schmilzt[3]). *Fe.*

Siliciumoxyde.

Kieseloxyde. Nachdem bisher nur ein einziges Oxyd des Siliciums, die Kieselsäure, SiO_3, bekannt war, entdeckten Wöhler und Buff (1857) noch ein zweites Oxyd, das Siliciumoxyd $= Si_2O_3$, welches also halb so viel Sauerstoff wie die Kieselsäure enthält.

Die Kieselsäure ist früher (Bd. IV, S. 334) ausführlich beschrieben; dass die Formel in dieser Säure in neuester Zeit auch $= SiO_2$ oder Si_2O_4 genommen wird, ist in den vorhergehenden Artikeln (S. 970 u. 979) erwähnt. Rose[4]) hat darauf aufmerksam gemacht, dass die gewöhnliche krystallisirte oder dichte Kieselsäure ein specif. Gewicht von 2,6 habe, dass dagegen die amorphe Kieselsäure, die natürliche wie die aus den kieselsauren Salzen abgeschiedene, ein specif. Gewicht von 2,2 bis 2,3 habe; dasselbe specifische Gewicht hat auch die geschmolzene Kieselerde. Rose ist daher der Ansicht, dass die krystallisirte Kieselsäure nicht durch Schmelzung, sondern auf nassem Wege entstanden sei; Sénarmont[5]) hat auch durch Erhitzen einer wässerigen Lösung von Kieselsäurehydrat auf 200° bis 300° C. Krystalle von wasserfreier Kieselsäure (Quarz) erhalten.

Jenzsch[6]) fand, dass die Kieselsäure nicht nur hexagonal als

---

[1]) Nachr. d. Ges. d. Wissenschaften z. Göttingen 1858, S. 59; Chem. Centralbl. 1858, S. 266; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVI, S. 54. — [2]) Pogg. Annal. Bd. CIII, S. 139; Chem. Centralbl. 1858, S. 161. — [3]) Compt. rend. T. XLV, p. 163; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIV, S. 232; Chem. Centralbl. 1857, S. 637; Jahresber. v. Kopp u. Will, 1857, S. 161. — [4]) Pogg. Annal. Bd. CVIII, S. 1. — [5]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXII, p. 142. — [6]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVIII, S. 382; Pogg. Annal. Bd. CV, S. 320.

Bergkrystall oder Quarz krystallisirt sei, sondern auch triklinometrisch als Vestan (s. d. Art.).

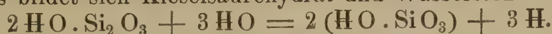
Siliciumoxyd.

Kieseloxyd. Diese Verbindung ist Si_2O_3, wenn Si = 21 ist; wird Si = 14 genommen, so ist die Formel SiO (die Kieselsäure dann SiO_2). Dieses Oxyd, von Buff und Wöhler[1]) (1857) entdeckt, ist bis jetzt nur als Hydrat bekannt, $2HO.Si_2O_3$. Es bildet sich durch Zersetzung der entsprechenden Chlor- und Bromverbindung mit Wasser und findet sich in dem beim Auflösen von Roheisen oder von Kieselmangan in Salzsäure bleibenden Rückstand (Wöhler).

Man erhält das Siliciumoxydhydrat, wenn man die bei Darstellung von Siliciumchlorür (s. S. 977) durch Leiten von Chlorwasserstoff über Silicium erhaltenen und in der Kältemischung nicht condensirten Gase in Wasser von 0^0 leitet; das Siliciumchlorür zerlegt sich hier, es bildet sich Salzsäure und Siliciumoxydhydrat, welches letztere sich abscheidet. Es ist wesentlich, dass das in Wasser tauchende Rohr vorn sehr erweitert ist, damit es sich nicht verstopft, und dass das Wasser auf 0^0 erhalten werde, weil es sich sonst mit dem Siliciumoxyd weiter zersetzt. Man filtrirt das Hydrat ab, wäscht es mit eiskaltem Wasser aus, presst es zwischen Fliesspapier und trocknet über Schwefelsäure.

Das trockene Siliciumoxydhydrat ist ein schneeweisser voluminöser leichter Körper, er schwimmt auf Wasser, sinkt aber in Aether unter. Das Hydrat ist ein wenig in Wasser löslich. Beim Erhitzen selbst bis 300^0 C. wird es nicht verändert und giebt noch nicht Wasser ab; wird es stärker erhitzt, so entzündet es sich und verglimmt lebhaft mit phosphorescirendem Licht, wobei sich Wasserstoff entwickelt, der sich mit Explosion entzündet. Bei Abschluss der Luft oder in Wasserstoffgas bis zum starken Glühen erhitzt, zersetzt das Siliciumoxydhydrat sich, bildet Kieselsäure, Wasserstoff und Siliciumwasserstoff, die letztere Verbindung zerfällt wegen der hohen Temperatur grösstentheils sogleich in Wasserstoffgas und amorphes Silicium, welches zum Theil die Kieselerde färbt, zum Theil sich in den anderen Theilen des Apparates absetzt. Das entweichende Gas verbrennt angezündet unter Abscheidung von Kieselerde.

In Sauerstoffgas erhitzt, verbrennt das Siliciumoxydhydrat mit glänzendem Licht. Säuren, selbst concentrirte Salpetersäure, wirken nicht darauf ein, nur Flusssäure löst es unter Wasserstoffentwickelung. Alkalien kaustische wie kohlensaure lösen das Oxyd unter lebhafter Entwickelung von Wasserstoff und bilden kieselsaures Alkali. Auch schon in Berührung mit Wasser zersetzt es sich, besonders in der Wärme, es bildet sich Kieselsäurehydrat und Wasserstoff:



$$2HO.Si_2O_3 + 3HO = 2(HO.SiO_3) + 3H.$$

Selbst das saure Wasser, welches bei der Darstellung von Siliciumoxyd abfiltrirt wird, entwickelt fortwährend Wasserstoffgas, noch lebhafter bei Zusatz von Ammoniak. Die Leichtigkeit, mit der das Oxydhydrat noch Sauerstoff aufnimmt, macht es zu einem kräftigen Reductionsmittel; übermangansaures Kali wird sogleich dadurch entfärbt, aus wässeriger schwefliger Säure scheidet es weissen Schwefel ab, aus

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIV, S. 101; Jahresber. v. Kopp u. Will, 1857, S. 169.

seleniger Säure rothes Selen, und aus in Salzsäure gelöster telluriger Säure graues Tellur. Die saure Lösung des Siliciumoxydhydrats zu Quecksilberchloridlösung gesetzt, giebt krystallinisch schimmerndes Quecksilberchlorür, das durch überschüssiges Siliciumoxyd zu Metall wird. Mit Kupferoxydsalz und Alkali gemischt, giebt die Kiesellösung Kupferoxydul, mit Goldchlorid metallisches Gold, das die Glaswandungen als ein Spiegel überzieht; mit Palladiumchlorürlösung giebt sie ein schwarzes Pulver, wahrscheinlich ein Gemenge von Metall und kieselsaurem Palladiumoxydul.

Wird das Siliciumoxydhydrat mit gelöstem salpetersauren Silberoxyd zusammengebracht, so bildet sich ein brauner Körper, der, mit Ammoniak übergossen, schwarzes kieselsaures Silberoxydul giebt, welches in Ammoniak unlöslich ist, durch Salpetersäure schwierig und unter Abscheidung von Kieselsäure zersetzt wird. Durch Glühen wird es grau und giebt dann mit Salpetersäure behandelt bräunlichgelbes kieselsaures Silberoxyd, das selbst durch kochende Säure nicht verändert wird.

Bei der Zersetzung der aus Chlorwasserstoff und Silicium erhaltenen Chlorüre mit Wasser wurden von Wöhler und Buff zum Theil Oxydhydrate erhalten, die reicher an Silicium sind, als das eben beschriebene, die daher wahrscheinlich ein niedrigeres Oxyd enthalten, vielleicht $SiO . Si_2O_3 + 3HO$; dieses siliciumreichere Oxyd verbrennt beim Erhitzen an der Luft lebhafter und mit rother Flamme, und die nach dem Verbrennen selbst bei vollem Luftzutritt bleibende Kieselsäure ist immer noch durch amorphes Silicium braun gefärbt.

Fe.

Siliciumstickstoff, Kieselstickstoff, wird durch Einwirkung von Ammoniak auf Siliciumchlorür erhalten, und bildet sich auch direct beim Erhitzen von Silicium in Stickgas (atmosphärische Luft). Seine Zusammensetzung ist noch nicht bekannt.

Das Stickstoffsilicium ist ein weisser amorpher auch in den höchsten Hitzgraden unschmelzbarer und unveränderlicher Körper, der selbst beim Glühen an der Luft sich nicht oxydirt; Säuren wirken nicht darauf ein, nur Flusssäure löst es unter Bildung von Fluorkieselammonium; in einem Strom von Wasserdampf und Kohlensäure stark geglüht, wird es zerlegt unter Bildung von kohlensaurem Ammoniak; das Stickstoffsilicium zersetzt sich übrigens langsam schon an feuchter Luft, wie der Geruch nach Ammoniak zeigt; wässerige Alkalien wirken nicht darauf ein; beim Schmelzen mit Kalihydrat bildet es aber kieselsaures Kali unter Freiwerden von Ammoniak. Mit kohlensaurem Kali geschmolzen, giebt es kieselsaures und cyansaures Kali; bei überschüssigem Stickstoffsilicium bildet sich Cyankalium. Mit rothem Bleioxyd erhitzt wird unter Feuererscheinung Blei reducirt und salpetrige Säuren gebildet (Deville und Wöhler[1]). *Fe.*

Siliciumsulfid. Von den Verbindungen des Siliciums mit Schwefel ist bis jetzt nur das

Siliciumpersulfid,

die der Kieselsäure entsprechende Verbindung SiS_3, bekannt (s. Bd. IV, S. 351); sie bildet sich bei Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIV, S. 256; Bd. CX, S. 248; Journ. f. prakt. Chem. LXXIII, S. 314; Bd. LXXVII, S. 499.

Kieselerde in hoher Temperatur; freie Kieselsäure wird hierbei leichter zersetzt als an Basen gebundene, und amorphe Säure leichter als krystallisirte. Ein Gemenge von Kieselsäure mit Kohle in einer Atmosphäre von Schwefelgas erhitzt, giebt höchstens eine Spur von Schwefelsilicium (Fremy[1]). Man stellt sich innige Gemenge von gefällter Kieselsäure und Kienruss dar, die mit Oel zusammengeknetet, in Kugeln geformt und dann geglüht werden; man bringt diese in eine Porcellanröhre, auf Unterlage von Kohle liegend, zum hellen Glühen, und leitet Schwefelkohlenstoffdampf darüber. Das Schwefelsilicium setzt sich in den kälteren Theilen des Rohrs in langen weissen seideglänzenden biegsamen asbestartigen Nadeln ab; es lässt sich in einem Gasstrome verflüchtigen, in feuchter Luft zersetzt es sich rasch unter Bildung von Schwefelwasserstoff, das fortgeht, und wasserfreier amorpher Kieselsäure, die aber in der Form des Schwefelsiliciums zurückbleibt, und in Kalilauge sehr leicht löslich ist; die gleiche Zersetzung findet beim Erhitzen im Wasserdampf statt. In Wasser löst das Sulfid sich vollständig als Kieselsäurehydrat, während sich Schwefelwasserstoff unter Aufbrausen entwickelt; aus dieser Lösung scheidet sich beim Verdunsten an der Luft glasartige und durchsichtige Kieselsäure von der Zusammensetzung des Opals, $HO . 2 Si O_3$, ab. Alkohol und Aether wirken schon in der Kälte auf das Schwefelsilicium ein und bilden schwefelhaltende organische Verbindungen. In Wasserstoff wird es durch Erhitzen nicht reducirt. Salpetersäure zersetzt das Sulfid, es bildet sich freier Schwefel, Schwefelsäure und Kieselsäure (Fremy[2]). *Fe.*

Siliciumwasserstoff, Kieselwasserstoff. Berzelius hatte bemerkt, dass amorphes Silicium beim Zusammenbringen mit Wasser Wasserstoffgas entwickele, und dass es, selbst wenn es zuerst im Vacuum bis nahe zum Glühen erhitzt ist, beim Erhitzen in Sauerstoffgas mit schwach bläulicher Flamme und unter Bildung von Wasser verbrennt; er schloss daraus, dass das Silicium etwas Siliciumwasserstoff enthalte. Deville nimmt wohl mit Recht an, dass die angegebenen Erscheinungen herrühren nicht von einer Verbindung des Wasserstoffs mit Silicium, sondern von geringen Quantitäten fremder Substanzen, deren vollständige Abscheidung nicht gelingt.

Die einzige Verbindung zwischen Silicium und Wasserstoff, die wir kennen, ist ein selbstentzündliches Gas, (1857) von Wöhler und Buff[3]) entdeckt und von Wöhler weiter untersucht. Es ist bis jetzt nur gemengt mit Wasserstoffgas erhalten, daher seine Zusammensetzung nicht bekannt, ob vielleicht H_2Si oder HSi. Der Siliciumwasserstoff bildet sich bei der Elektrolyse von Chlornatriumlösung unter Anwendung von Silicium haltendem Aluminium als positiven Pol; es entsteht dagegen nicht, wenn das Aluminium als negativer Pol dient. Es bildet sich ferner in geringer Menge beim Zerlegen einiger Siliciummetalle mittelst Salz-

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIV, S. 101; Jahresber. v. Kopp u. Will, 1857, S. 169. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXVIII, p. 314; Pharm. Centralbl. 1853, S. 113; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1853, S. 326.

[3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CII, S. 128; Bd. CIII, S. 218; Bd. CIV, S. 94; Bd. CVII, S. 112; Chem. Centralbl. 1857, S. 775; 1858, S. 548; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXI, S. 179 u. 445; Bd. LXXV, S. 356; Jahresber. v. Kopp u. Will, 1857, S. 166; 1858, S. 142; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LII, p. 257.

säure und beim starken Erhitzen von Siliciumoxydhydrat (s. d. Art. S. 983).

Wird ein starker elektrischer Strom in eine Chlornatriumlösung geleitet, und dabei als positiver Pol siliciumhaltiges Aluminium benutzt, so entwickelt sich an jedem der Pole Wasserstoffgas, am positiven Pole zugleich Siliciumwasserstoff, aber immer gemengt mit freiem Wasserstoff; der Gehalt dieses Gemenges an Siliciumwasserstoffgas ist bei Anwendung von siliciumreicherem Aluminium grösser; steigt aber die Temperatur der Chlornatriumlösung im Verlaufe der Zersetzung, so wird das sich entwickelnde Gas wieder verhältnissmässig reicher an Wasserstoffgas.

Das Siliciumwasserstoffgas wird auch durch Uebergiessen mit Salzsäure aus einem Silicium haltenden Aluminium oder Mangan, am reichlichsten aus einer Magnesiumverbindung erhalten. Zur Darstellung dieses Siliciummagnesiums mischt man 40 Grm. Chlormagnesium, 35 Grm. Fluorkieselnatrium, 10 Grm. Chlornatrium; die wasserfreien Salze werden in einem heissen Mörser zerrieben und dann in einem erwärmten verschliessbaren Glase mit 20 Grm. klein geschnittenem Natrium gemischt [1]). Dieses Gemenge wird in einem hell glühenden hessischen Tiegel geschüttet, der dann gut bedeckt und bis beendigter Reaction erhitzt wird; ist kein Geräusch mehr bemerkbar und erscheint keine Natronflamme mehr, so wird der Tiegel aus dem Feuer genommen und nach dem Erkalten zerschlagen.

Die geschmolzene grauschwarze schlackenartige Masse ist ein Gemenge verschiedener Substanzen, wie schon der Augenschein lehrt, denn sie ist erfüllt mit kleinen metallglänzenden Blättchen oder Kügelchen (s. unter Siliciummagnesium S. 981). Nach Wöhler enthält die Masse zweierlei Verbindungen von Silicium mit Magnesium, die eine entwickelt mit Salzsäure oder Salmiaklösung Siliciumwasserstoff, eine andere giebt mit Salzsäure nur freies Wasserstoffgas und Siliciumoxydhydrat; ausserdem enthält sie freies Silicium oder Magnesium. Um das Gas darzustellen, bringt man die grob zerstossene Schmelze in eine kleine zweihalsige Flasche, deren einer Tubulus mit einem bis auf dem Boden reichenden Eingussrohr, der andere mit einem kurzen weiten Gasleitungsrohr versehen ist. Die Flasche wird ganz mit ausgekochtem Wasser gefüllt, und der ganze Apparat in der pneumatischen Wanne so unter Wasser getaucht, dass weder in der Flasche noch in dem Rohr eine Luftblase bleibt; man giesst dann concentrirte Salzsäure durch das Trichterrohr ein, mit der Vorsicht, dass nicht zugleich Luft hineinkommt; das Gas, welches sich mit grosser Heftigkeit unter Bildung eines starken Schaums entwickelt, wird in einer Glocke über ausgekochtem Wasser aufgefangen; der unvermeidlich mit übergerissene Schaum setzt sich bald ab, so dass sich dann das Gas rein in eine andere Glocke überfüllen und dabei sich auch durch Chlorcalcium zugleich trocknen lässt, nur muss man hierbei die Gegenwart von Luft vermeiden.

Das mit Wasserstoff gemengte Siliciumwasserstoffgas ist farblos

---

[1]) Statt Chlormagnesium kann man ein Gemenge desselben mit Chlornatrium nehmen (dargestellt durch Auflösen von 4 Thln. *Magnesia alba* in Salzsäure, Zumischen von 1 Thl. Chlornatrium, Abdampfen, Trocknen und Schmelzen), und statt Fluorsiliciumnatrium ein Gemenge von Kryolith mit Wasserglas. Zuweilen wurden auch mit weniger als der angegebenen Menge Natrium gute Resultate erhalten.

und geruchlos, es ist unlöslich in reinem luftfreien Wasser wie in Salzlösung, über lufthaltendem Wasser wird es zersetzt, es bilden sich Nebel, und das Gas verliert bald seine Selbstentzündlichkeit; besonders merkwürdig ist die Eigenschaft des Gases, dass jede einzelne Gasblase sich an der Luft schnell entzündet und mit Explosion und weisser Flamme verbrennt; die dabei entstehende Kieselsäure bildet, ähnlich der Erscheinung beim Verbrennen von Phosphorwasserstoff, schöne ringförmige Nebel, die zu leichten, in der Luft umherfliegenden Flocken und Fäden zergehen und zuweilen von beigemengtem amorphen Silicium bräunlich gefärbt sind. Entzündet man das aus einer Röhre in die Luft ausströmende Gas, so brennt es mit weisser hellleuchtender Flamme; lässt man zu dem in einer Glasglocke befindlichen Siliciumwasserstoff eine Blase von reinem Sauerstoff treten, so tritt augenblicklich unter Feuererscheinung eine gefahrlose Explosion ein, und das Gas erfüllt sich mit Kieselsäurenebel, die sich dann zu einem weissen Mehl verdichten. Oeffnet man einen mit Gas gefüllten Cylinder an der Luft, so entzündet es sich, die Flamme senkt sich allmälig in den Cylinder hinab, und seine innere Wandung beschlägt dann mit braunem Silicium. Diese angegebenen Erscheinungen zeigt das mit wechselnden Mengen Wasserstoff gemengte Gas; nimmt die Menge des letzteren Gases über ein gewisses Maximum zu, so hört damit die leichte Entzündlichkeit des Gases auf.

Wird das Gas für sich erhitzt, so wird es zersetzt in abgeschiedenes amorphes Silicium und Wasserstoff, und zwar findet hierbei eine Volumsvermehrung statt, so dass also die Verbindung unter Verdichtung des Wasserstoffs stattgefunden hat. Bringt man in die Flamme von brennendem Siliciumwasserstoff ein Stück Porcellan, so beschlägt sich dieses mit braunem Silicium; leitet man das Gas durch ein schwach glühendes Glasrohr, so belegt sich dieses mit einem dunkelbraunen undurchsichtigen Spiegel. Mit Stickoxydul oder Stickoxyd lässt das Gas sich ohne Veränderung mischen. Mit Chlorgas zersetzt es sich noch leichter als mit Sauerstoffgas.

Verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure verändern das Gas nicht, mit Aetzkalilösung geschüttelt, wird es schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Volumszunahme zersetzt; Natronlauge und Ammoniak scheinen nicht darauf zu wirken.

Das Siliciumwasserstoffgas fällt die Lösungen von schwefelsaurem Kupferoxyd, salpetersaurem Silberoxyd und Palladiumchlorür; gegen essigsaures Bleioxyd und Platinchlorid zeigt es keine Wirkung.

Wird das Gas über einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd gesammelt, so scheidet sich sogleich Siliciumkupfer (s. S. 981) als eine kupferfarbene in dünnen Lagen braungelb durchscheinende Haut aus, unter der sich Wasserstoffgas sammelt.

Aus Silberlösung fällt der Siliciumwasserstoff neben grauem metallischen Silber eine schwarze Substanz, wahrscheinlich Siliciumsilber.

Palladiumchlorürlösung wird durch das Gas reducirt, es scheidet sich schwarzgraues siliciumfreies Palladium ab. *Fe.*

Siliqua dulcis, das sogenannte Johannisbrod, die Schoten von *Ceratonia Siliqua* L., einem im südlichen Europa und in der Levante einheimischen Baum. Die Schoten enthalten ein die Kerne ein-

hüllendes süsses Mark. Dieses ist von Reinsch[1]) und von Mercer[2]) untersucht; sie fanden in 100 Theilen:

	Reinsch.	Mercer.
Traubenzucker	41,2	47,5
Eiweiss	20,8	3,2
Schleim	—	4,7
Gummi	10,4	—
Pectin	7,2	—
Gerbstoff	2,0	—
Faserstoff	6,2	und Stärke 21,5
Wasser	12,0	21,0
Chlorophyll, Oel, Stärkmehl / Asche	2,0	2,0

Durch Gährung der Hülsen erhielt Mercer $^1/_4$ ihres Gewichts in Branntwein. Redtenbacher fand in den Hülsen Buttersäure (s. d. Bd. II, 2, S. 561). Reinsch fand in 100 Thln. Kerne 8 Stärkmehl, 2 Zucker, 1,5 fettes Oel, ausserdem Eiweiss, Farbstoff, Wachs, Faser und andere Substanzen. *Fe.*

Sillimanit, prismatischer Disthenspath, vorkommend auf Gängen im Gneiss von Saybrook in Connecticut in Nordamerika, ist dem Disthen nahe verwandt, nur liessen seine meist dünnen linearen Krystalle nicht vollkommen die Uebereinstimmung bestätigen, so dass dieses Mineral noch immer als eigene Species festgehalten wird. Die nach Dana anorthischen Krystalle sind gewöhnlich undeutlich, stänglig bis faserig, einzeln oder büschlig gruppirt, gerade oder gebogen, und nach der Querfläche spaltbar, braun, gelblich, grau bis farblos, wachsartig, auf den Spaltungsflächen glasartig glänzend, durchsichtig bis an den Kanten durchscheinend, spröde, Härte = 6,0 bis 7,0; specifisches Gewicht = 3,2 bis 3,3. Vor dem Löthrohre ist er unschmelzbar, in Säuren unlöslich, und die Analysen von Bowen[3]), Connel[4]), Ch. Staaf[5]), Norton[6]), Th. Thomson[7]), und B. Silliman jun.[8]) haben trotz ihrer Abweichungen, wahrscheinlich in Folge des fest verwachsenen Quarzes, gezeigt, dass die Zusammensetzung am besten durch die Formel des Disthens, $3\,Al_2O_3 \,.\, 2\,SiO_3$, ausgedrückt wird. *K.*

Silvinsäure s. Sylvinsäure.

Simaruba. Die Rinde von *Simaruba officinalis* Dec. (*Quassia Simaruba* L.) ist seit längerer Zeit officinell; sie enthält einen Bitterstoff, ähnlich dem in der Quassiarinde enthaltenen, und eine Spur ätherisches Oel. Nach Buchner wirkt das weingeistige Extract giftig und in ähnlicher Weise wie das Extract der Quassiarinde; 2 Gran des Extracts tödteten ein Kaninchen in 24 Stunden ohne besondere Erscheinungen von Entzündung oder Schmerz.

---

[1]) Jahrb. f. prakt. Pharm. Bd. V, S. 401. — [2]) Pharm. Journ. Transact. March 1857, p. 459. — [3]) Journ. of the Acad. of Science of Philadelphia, T. III, p. 375. — [4]) Edinb. philos. Journ. T. XXXI, p. 232. — [5]) Oefvers af K. Vet. Akad. Förh. 1844, T. V, p. 91. — [6]) Erdm. Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXVI, S. 382. — [7]) Berz. Jahresber. Bd. XXVI, S. 362. — [8]) Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1849, S. 736.

Similor ist der veraltete Name für eine kupferreiche Zinklegirung, welche 6 bis 9 Thle. Kupfer auf 1 Thl. Zink enthält. Manheimer Gold, Prinzmetall, Pinehbeck sind andere veraltete Namen für dieselben Compositionen. *V.*

Sinamin. Eine schwefelfreie Base aus Senföl dargestellt (s. unter Allylrhodanür, 2. Aufl. Bd. I. S. 580).

Sinapin, von v. Babo [1]), eine im weissen Senfsamen enthaltene organische Base. Formel: $C_{32} H_{23} N O_{10}$. Diese Base ist von v. Babo zuerst aus dem von Henry und Garot [2]) im weissen Senf entdeckten Sulfosinapisin abgeschieden, das Sulfosinapisin von ihm aber als die Rhodanwasserstoffverbindung dieser Base (s. S. 990) erkannt. Das Sinapin enthält die Elemente von wasserfreier Sinapinsäure und Sinkalin (s. S. 993); seine rationelle Formel ist nicht bekannt; Babo hatte ihm die Formel $C_{32} H_{24} N O_{10}$ gegeben, Gerhardt nimmt die oben angegebene Formel, die auch hinreichend mit den Analysen übereinsimmt, wegen der geraden Zahl von Wasserstoff + Stickstoff als wahrscheinlicher.

Berzelius nannte das Sulfosinapisin von Henry und Garot Sinapin; dadurch, dass Babo die darin mit Rhodanwasserstoff verbundene Base auch Sinapin nennt, ist eine Verwirrung veranlasst, indem der Name Sinapin jetzt für die freie Base und ihre Rhodanverbindung gebraucht wird; hier soll der Name nur für die Base selbst gebraucht werden.

Das Sinapin wird in Lösung erhalten durch Zersetzung von schwefelsaurem Sinapin mit so viel Barytwasser, als zum vollständigen Fällen der Säure gerade nöthig ist; bei Ueberschuss von Baryt würde sogleich eine Zersetzung der Base selbst stattfinden, da sie sehr leicht in Sinapinsäure und Sinkalin zerfällt, so dass sie aus der Lösung sich auch nicht im trockenen Zustande darstellen lässt. Die wässerige Lösung des Sinapins ist intensiv gelb, reagirt deutlich alkalisch, sie wird weder durch Alkohol noch Aether gefällt; beim Abdampfen bräunt sie sich stark und lässt eine ganz amorphe Masse zurück, hierin verhält sie sich wie die sinapinsauren Salze. Das wässerige Sinapin fällt viele Metallsalze, die Kupferoxydsalze grün, die Quecksilberoxydsalze und die Silberoxydsalze braun; beim Stehen oder beim Erwärmen werden die Metalle aber verdünnt, Goldchlorid wird sogleich reducirt.

Die Salze von Sinapin sind farblos und weniger leicht veränderlich als die freie Base.

Chlorwasserstoff-Sinapin wird durch Zersetzung des schwefelsauren Salzes mit Chlorbarium erhalten, es krystallisirt in Nadeln, ist aber sehr leicht in Wasser löslich. Wird die Lösung mit Platinchlorid versetzt, so bildet sich ein harzartiger Niederschlag, der beim schwachen Erwärmen selbst sogleich sich bräunt.

Salpetersaures Sinapin lässt sich durch doppelte Zersetzung aus dem schwefelsauren Salz mit Chlorbarium oder aus der Rhodanwasserstoffverbindung mit salpetersaurem Silber erhalten; es krystallisirt in Nadeln und ist sehr leicht löslich.

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIV, S. 10; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVIII, S. 283; Pharm. Centralbl. 1852, S. 916; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1852, S. 662. — [2]) Journ. de pharm. T. XVII, 1, p. 276; Berzelius' Jahresber. Bd. XII, S. 263.

Schwefelsaures Sinapin. 1) Neutrales Salz wird durch Neutralisiren des sauren Salzes mit Barytwasser und Eindampfen des Filtrats als eine krystallinische leicht lösliche Masse erhalten.

2) Saures Salz: $C_{32}H_{23}NO_{10}, HO.SO_3 + HO.SO_3 + 4aq$. Dieses Salz wird aus dem Rhodanwasserstoff-Sinapin erhalten, indem man die heisse concentrirte Lösung desselben in 90grädigem Alkohol mit etwas concentrirter Schwefelsäure versetzt; beim Erkalten scheidet sich die Verbindung in reichlicher Menge ab, so dass die Flüssigkeit fast ganz davon erfüllt ist; sie bildet rectanguläre Blättchen, die man durch Abwaschen mit absolutem Alkohol von der anhängenden Schwefelblausäure und freien Schwefelsäure befreit, und dann aus wässerigem Alkohol umkrystallisirt. Das Salz reagirt stark sauer, es ist leicht löslich in Wasser und in kochendem Alkohol, fast unlöslich in Aether; bei 100^0 C. verlieren die Krystalle 4 Aeq. Krystallwasser.

Schwefelcyanwasserstoff-Sinapin, Sinapin von Berzelius, Sulfosinapisin, $C_{34}H_{24}N_2S_2O_{10} = C_{32}H_{23}NO_{10}.HCyS_2$, findet sich fertig gebildet im weissen Senf, sowie, nach Henry und Garot, auch im schwarzen Senf und im Samen von *Turritis glabra*. Diese Verbindung ward zuerst von Henry und Garot im weissen Senfsamen aufgefunden; sie hielten sie für sauer und nannten sie Sulfosinapinsäure; später fanden sie, dass der reine Körper neutral sei und nannten ihn Sulfosinapisin, für welchen Namen Berzelius den Namen Sinapin wählte. Dieser Körper ist weiter noch von Pelouze, Fremy, Robiquet und Boutron-Charlard [1]), Simon u. A. mit sehr weit auseinandergehenden Resultaten untersucht, am genauesten zuletzt von v. Babo, zum Theil in Gemeinschaft mit Hirschbrunn; diese Chemiker zeigten zuerst, dass das Sulfosinapisin eine Rhodanwasserstoffverbindung eines basischen Körpers sei, für den sie den Namen Sinapin beibehielten. Die Darstellung des reinen Rhodanwasserstoff-Sinapins bietet mancherlei Schwierigkeiten, wie es scheint weil der Körper sich auch leicht zersetzt und daher ihm leicht Zersetzungsproducte beigemengt bleiben.

Nach Henry und Garot wird der Same von *Sinapis alba*, *S. nigra* oder *Turritis glabra* mit seinem 5- bis 6fachen Gewicht Wasser ausgekocht, die Masse ausgepresst, die wässerige Flüssigkeit filtrirt und dann im Wasserbad zur Honigsconsistenz abgedampft, der Rückstand mit seinem 6- bis 8fachen Volumen Alkohol ausgezogen, der Alkohol vom Filtrat abdestillirt und der Rückstand hingestellt, wobei nach längerer Zeit das Sulfosinapisin krystallisirt, worauf es durch Umkrystallisiren gereinigt wird.

Winckler [2]) presst den Senfsamen (8 Theile) zweckmässig zuerst aus zur Entfernung des fetten Oels, entfernt die letzten Antheile von Oel durch Ausziehen mit Aether, worauf er den Samenkuchen mit 90procentigem Alkohol (24 Theile) durch Maceriren auszieht; die dunkelgelbe Lösung wird abdestillirt und der Rückstand (1 Theil etwa) mit dem gleichen Volumen Wasser gemischt, worauf nach 8 bis 14 Tagen das Salz krystallisirt.

Zur Darstellung von Sinapin aus kleineren Quantitäten (1 oder 2

---

[1]) Journ. de pharm. T. XVII, p. 279; Berzelius' Jahresber. Bd. XIII, S. 266.
[2]) Buchner's Repert. Bd. XLI, S. 169; Berzelius' Jahresber. Bd. XIII, S. 317.

Pfund) Samen, behandeln Babo und Hirschbrunn den trockenen sehr fein gepulverten Samen von weissem Senf in einem Verdrängungsapparat mit Aether zur Entfernung alles fetten Oels; der ausgezogene Same wird dann in der Wärme getrocknet zur Entfernung des Aethers, und darauf in der Kälte mit absolutem Alkohol ausgezogen, bis dieser sich nur noch hellgelb färbt, wodurch eine durch Aether fällbare Schwefelverbindung entfernt wird, deren Gegenwart die Krystallisation des reinen Salzes erschwert; zugleich löst sich aber auch eine Sinapinverbindung, die, mit Rhodankalium versetzt, Rhodanwasserstoff-Sinapin abscheidet. Der kalt mit absolutem Alkohol ausgezogene Rückstand wird dann mit 90procentigem Alkohol ausgekocht und abgepresst, worauf man diese Operation wiederholt, um den Samen vollständig zu extrahiren. Die heiss filtrirten alkoholischen Auszüge werden dann abdestillirt, beim Erkalten des Rückstandes krystallisirt nun das Sulfosinapin; aus 1000 Grm. Senfsamen erhält man etwa 1 Grm. Salz. Aus der Mutterlauge kann durch Zusatz von etwas Rhodankalium zuweilen noch etwas von dem Salz erhalten werden.

Bei der Behandlung grösserer Quantitäten Senfsamen (20 bis 30 Pfund) ist das Ausziehen mit Aether nicht passend (vielleicht mit Schwefelkohlenstoff vortheilhafter). v. Babo und Hirschbrunn pressten hier den sehr fein gemahlenen Senfsamen kalt aus zur Entfernung der grösseren Menge des fetten Oels; der Oelkuchen wird dann zuerst mit kaltem darauf mit kochendem 85grädigen Alkohol erschöpft; man mischt beide Flüssigkeiten und destillirt im Kochsalzbade etwa drei Viertheile des Alkohols oder so weit ab, bis eine Probe der rückständigen Flüssigkeit sich beim Erkalten in zwei etwa gleich starke Schichten theilt, die obere ist Oel, das man mit der Pipette abnimmt; die untere Schicht ist eine syrupartige Lösung von Schwefelcyansinapin, das beim freiwilligen Verdunsten krystallisirt; man kann der Lösung zuerst auch noch etwas Rhodankalium zusetzen, wodurch oft eine grössere Ausbeute erzielt wird. Es ist wesentlich, beim Abdestilliren des Alkohols den Concentrationspunkt richtig zu treffen, so zwar dass beide Schichten etwa gleich sind; war zu wenig abgedampft, so hält das fette Oel Alkohol und damit Sinapinsalz zurück, was dann schwierig krystallisirt zu erhalten ist. Wird zu weit abgedampft, so zersetzt sich ein Theil Rhodanwasserstoff-Sinapin, es findet sich im Destillat Rhodanwasserstoff, und im Rückstande sind Zersetzungsproducte, welche die Krystallisation des unzersetzten Salzes erschweren oder verhindern. Die bei richtiger Concentration erhaltene, von dem fetten Oel getrennte weingeistige Schicht erstarrt häufig rasch zu einem gelbbraunen Krystallbrei, zuweilen erfolgt die Krystallisation bald auf Zusatz von einigen Tropfen Wasser, gewöhnlich aber erst beim langsamen Verdunsten der concentrirten vom Oel getrennten Lösung im Laufe von etwa 8 Tagen. Die Flüssigkeit wird hierbei oft so dickflüssig, dass die Mutterlauge sich nicht durch Filtriren von den Krystallen abscheiden lässt; man verdünnt dann die Masse mit etwas Weingeist und presst ab; hierbei löst sich aber wieder Sinapinsalz; es ist daher zweckmässiger und man hat weniger Verlust, wenn man die dicke Masse auf einem Leinwandfilter in einer Centrifugalmaschine ausschleudert; die zurückbleibende Krystallmasse wird mit etwas Weingeist versetzt (der jetzt nach Entfernung der Mutterlauge weniger Sinapinsalz löst), und dann nochmals in die Centrifugalmaschine gebracht; man presst die Masse dann noch

zwischen Fliesspapier aus, um etwas anhängendes Oel zu entfernen, wobei das unreine Salz als eine klebrige gelbe Masse bleibt.

Die Mutterlauge der Krystallmasse enthält noch Rhodanwasserstoff-Sinapin, welches sich aber durch Abdampfen nicht erhalten lässt, weil es sich dabei unter Entwickelung von Schwefelblausäure zersetzt; dagegen erhält man aus der Mutterlauge durch Zusatz einer weingeistigen Lösung von Rhodankalium meistens noch merkbare Mengen von Sinapinsalz.

Das unreine gelbe Sinapinsalz wird aus 90grädigem Weingeist umkrystallisirt, darauf in möglichst wenig kochendem Wasser gelöst, mit Thierkohle behandelt und filtrirt; beim Erkalten scheidet sich das Salz in feinen farblosen oder schwach gelblichen büschelförmig vereinigten Nadeln ab, sie bilden eine leichte lockere Krystallmasse, dem schwefelsauren Chinin ähnlich; man presst sie zwischen Papier, um die Mutterlauge zu entfernen, und trocknet sie dann an der Luft oder über Schwefelsäure. Das Salz ist in der Kälte in Wasser oder Alkohol schwer löslich, beim Erhitzen löst es sich leicht darin, in Aether ist es fast unlöslich. Die kalten Lösungen des Sulfosinapins sind immer schwach gelblich gefärbt, sie werden auf Zusatz von etwas Säure farblos; die heiss gesättigten Lösungen erstarren beim Erkalten krystallinisch.

Das Rhodanwasserstoff-Sinapin lässt sich gegen 130° C. erhitzen, ohne eine Veränderung zu erleiden; bei dieser Temperatur schmilzt es zu einer gelblichen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer amorphen glasartigen Masse erstarrt; stärker erhitzt, wird das Salz unter Braunwerden zersetzt, es entwickeln sich Dämpfe, die sehr unangenehm riechen, aber weder nach Schwefelkohlenstoff, noch Schwefelwasserstoff oder Schwefelblausäure; bei steigender Temperatur kommen basisch reagirende Dämpfe (vielleicht Methylamin), dann brenzliche Oele und Gase, die mit leuchtender Flamme und unter Entwickelung von schwefliger Säure brennen.

Der Sulfocyansinapin verbindet sich nicht mit anderen Körpern, aus einer Lösung in verdünnter Salzsäure krystallisirt es grösstentheils unverändert; in concentrirter Salzsäure löst es sich unter Entwickelung von Rhodanwasserstoff, beim vorsichtigen Abdampfen bleibt Chlorwasserstoff-Sinapin als krystallinischer Rückstand. Verdünnte Schwefelsäure löst die Rhodanverbindung, beim Abdampfen entweicht Schwefelblausäure und die erkaltete Lösung bildet dann eine gallertartige Masse, in der beim längeren Stehen sich Krystalle bilden. Concentrirte Schwefelsäure löst das Sulfocyansinapin leicht, beim Erwärmen entwickelt sich Schwefelblausäure, zugleich findet Verkohlung statt. Wird das Salz in Alkohol von 90 Proc. gelöst und mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, so scheiden sich beim Erkalten Krystalle von saurem schwefelsauren Sinapin ab (s. S. 990). Salpetersäure färbt das Salz roth, beim Erhitzen wird die Lösung gelb und enthält dann Schwefelsäure.

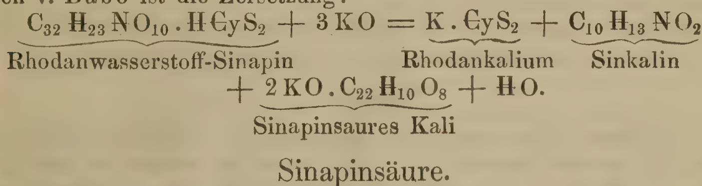
Die Alkalien und alkalischen Erden lösen das Sinapinsalz mit intensiv gelber Farbe; auch auf Zusatz von kohlensaurem Alkali oder Erdalkali, von reinem Bleioxyd oder Bleiessig tritt diese Färbung ein; die geringste Menge des Salzes genügt, um die gelbe Farbe hervorzurufen, so dass das Rhodanwasserstoff-Sinapin ein sehr empfindliches Reagens auf Alkalien ist, die aber bei fortgesetzter Einwirkung es bald zersetzen (s. unten).

Wird die Lösung des Rhodanwasserstoff-Sinapins mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, so scheidet sich Rhodansilber ab; bei überschüssigem Silbersalpeter findet leicht Reduction und Abscheidung von metallischem Silber statt.

Bleioxyd bildet mit Schwefelcyan-Sinapin eine gelatinöse Masse, es gelingt aber nicht, dem Salze das Rhodan dadurch zu entziehen und Sinapin abzuscheiden.

Gegen Eisenoxydsalze zeigt das Rhodanwasserstoff-Sinapin nicht immer die gleiche Reaction; manches Sulfocyan-Sinapin röthet nämlich die Eisenoxydsalze in Berührung damit sogleich (Modification a), ein anderes thut dies erst beim Erwärmen (Modification b). Die beiden Modificationen zeigen im Uebrigen die gleichen Reactionen; Näheres ist nicht darüber bekannt; v. Babo erhielt durch Auskochen von Senf mit Alkohol, nachdem er zuerst mit Aether ausgezogen war, durch Krystallisiren zuerst Krystalle der Modification b, während beim weiteren Abdampfen der Mutterlauge für sich so wie auf Zusatz von Rhodankalium die Modification a erhalten wird.

Welche Veränderung das Rhodanwasserstoff-Sinapin bei Einwirkung von Emulsin oder Synaptase erleidet, in welcher Beziehung es zum Senföl (Rhodan-Allyl) steht, darüber fehlen durchaus zuverlässige Resultate. Nach v. Babo wäre in dem gelben Senf wahrscheinlich neben dem Sulfosinapisin eine noch schwefelreichere Verbindung, welche leichter zerlegbar ist, und bei der Bildung des scharfen Stoffs im Senf wie des Senföls besonders in Betracht komme. Das reine Rhodanwasserstoff-Sinapin wird selbst längere Zeit mit Emulsin in Berührung kaum zersetzt, so dass es fast vollständig wieder erhalten werden kann. Nach Fremy und Boutron wird das Sulfosinapisin durch Myrosin zersetzt, es soll sich aber nicht Senföl, sondern ein bitteres scharfes Princip und wahrscheinlich Schwefelsäure bilden. Wird Rhodansinapin in Kali gelöst, so scheidet sich, wenn man sogleich mit Säure übersättigt, bei hinreichender Concentration das Schwefelcyanwasserstoff-Sinapin unverändert ab; wird aber das Salz mit Alkali, Kali oder Baryt gekocht, so wird nun kein Sinapinsalz mehr erhalten, die Rhodanwasserstoffsäure ist entzogen, und das reine Sinapin ist unter Aufnahme der Elemente des Wassers zerfallen in Sinapinsäure und Sinkalin, nach v. Babo ist die Zersetzung:



$$\underbrace{C_{32}H_{23}NO_{10}.HCyS_2}_{\text{Rhodanwasserstoff-Sinapin}} + 3KO = \underbrace{K.CyS_2}_{\text{Rhodankalium}} + \underbrace{C_{10}H_{13}NO_2}_{\text{Sinkalin}} + \underbrace{2KO.C_{22}H_{10}O_8}_{\text{Sinapinsaures Kali}} + HO.$$

Sinapinsäure.

Formel des Hydrats: $C_{22}H_{12}O_{10}$ oder $2HO.C_{22}H_{10}O_8$. Diese Säure wird dargestellt durch Kochen von Sulfosinapisin mit kaustischem Kali und Uebersättigen mit Salzsäure; der dabei entstehende krystallinische Niederschlag wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Behandeln mit Thierkohle gereinigt, doch darf die Lösung hierbei nicht zu lange der Luft ausgesetzt bleiben, weil sie sich sonst färbt. Sinapinsäure bildet sich auch beim Kochen von Sulfocyan-Sinapin mit Barytwasser; es fällt hierbei unlöslicher sinapinsaurer Baryt nieder, aus dem sich die Säure abscheiden lässt.

Die Sinapinsäure krystallisirt in kleinen Prismen, sie löst sich wenig in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser, wenig in kaltem aber leicht in heissem Alkohol, in Aether ist sie unlöslich.

Die Sinapinsäure ist in den meisten anderen Säuren kaum löslich, in Salpetersäure löst sie sich mit rother Farbe, indem sich, wie es scheint, Oxalsäure und eine Nitroverbindung bilden. Chlorwasser färbt die Säure, ohne sie zu lösen, zuerst rosenroth dann purpurroth.

Die Sinapinsäure schmilzt zwischen 150^0 und 200^0 C., beim Erkalten erstarrt die Masse krystallinisch; bei der trockenen Destillation färbt die Säure sich braun, und es destillirt ein farbloses Oel über, das wie auch der Rückstand mit Ammoniakgas einen in Wasser schwer löslichen gelben Körper giebt.

Die Sinapinsäure verbindet sich mit den Basen, sie bildet mit den Alkalien leicht lösliche krystallisirbare Verbindungen, mit den Erden und schweren Metalloxyden schwer lösliche Salze; diese Verbindungen, mit Ausnahme des Barytsalzes, zersetzen sich sehr leicht.

Die Lösung von Sinapinsäure in Kali- oder Natronlauge färbt sich an der Luft schnell roth bald grün und braun; die Lösung in Ammoniak wird rothbraun.

Eine neutrale Lösung von sinapinsaurem Alkali fällt die Lösungen von Chlorbarium oder Chlorcalcium und Alaun weiss, der Niederschlag wird bei Zusatz von Chlorwasser zuerst roth, dann schmutzig violett. Mit Eisenchlorid entsteht ein rother Niederschlag, während sich zugleich Eisenoxydul bildet, das in Lösung bleibt. Die mit Kupfer- und Bleioxydsalzen erhaltenen Niederschläge färben sich an der Luft rasch unter Oxydation. Mit Quecksilberoxyd- und Silberoxydsalzen werden weisse Niederschläge erhalten, aus denen sich besonders bei überschüssigem Alkali schnell Metall abscheidet; Goldchlorid wird sogleich reducirt. Die Sinapinsäure wirkt also unter Einfluss von Alkali sehr rasch und leicht reducirend.

Sinapinsaurer Baryt, $2\,BaO\,.\,C_{22}H_{10}O_8$, wird durch Fällen von neutralem sinapinsauren Ammoniak mit Chlorbarium erhalten (ein Ueberschuss des letzteren würde etwas von dem Niederschlag wieder lösen), oder durch Kochen von Rhodanwasserstoff-Sinapin mit Barytwasser bei abgehaltener Luft. Man wäscht den Niederschlag mit kohlensäurefreiem Wasser.

Das sinapinsaure Kali scheidet sich aus der wässerigen Lösung bei Zusatz von absolutem Alkohol in irisirenden Blättchen ab.

Sinkalin.

Die Formel dieser aus dem Rhodansinapin erhaltenen Base ist $C_{10}H_{13}NO_2$ nach Gerhardt; v. Babo nimmt sie weniger wahrscheinlich zu $C_{10}H_{14}NO_2$. Das Sinkalin bildet sich beim Zersetzen von Sulfocyan-Sinapin mit Alkalien und bleibt hier nach Abscheidung der Sinapinsäure in Lösung. Am besten stellt man es aus dem Rhodanwasserstoff-Sinapin dar durch Kochen desselben mit Barytwasser, bis sich alle Sinapinsäure als Barytsalz abgeschieden hat; die abfiltrirte Lösung enthält dann neben Sinkalin Rhodanbarium und überschüssigen Baryt; man säuert die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure an, setzt gelösten Kupfervitriol und Eisenvitriol zu, um das Rhodan abzuscheiden, fällt dann die Schwefelsäure und die Metalloxyde durch Barytwasser und behandelt das Filtrat mit Kohlensäure, um den überschüssigen

Baryt abzuscheiden, und dampft die klare Flüssigkeit nun auf dem Wasserbade ein. Es bleibt hier kohlensaures Sinkalin als eine krystallinische farblose sehr zerfliessliche Masse. Um die reine Base abzuscheiden, sättigt man das kohlensaure Salz mit Salzsäure, digerirt die Lösung mit Silberoxyd und dampft das Filtrat im Wasserbade oder im Vacuum über Schwefelsäure ein. Das reine Sinkalin bildet dann eine farblose, häufig bräunlich gefärbte Krystallmasse, welche nicht flüchtig ist und beim Erhitzen sich zersetzt, es bleibt Kohle zurück, die entweichenden Dämpfe riechen nach Methylamin. Die Base reagirt stark kaustisch, zieht an der Luft sogleich Wasser an, erwärmt sich dabei und zerfliesst; bei Gegenwart von Kohlensäure zieht sie diese so begierig an wie Kalihydrat, dem sie sich in vieler Beziehung auch ähnlich verhält. Das Sinkalin löst Schwefel auf, Säuren entwickeln aus dieser Lösung Schwefelwasserstoff und fällen Schwefelmilch; das Sinkalin fällt alle Metalloxyde, auch Baryt, Kalk und Quecksilberoxyd; Thonerde und Chromoxyd lösen sich im Ueberschuss der Base, beim Kochen der Lösung fällt das Chromoxyd wieder nieder.

Die Verbindungen des Sinkalins mit Kohlensäure, Salpetersäure, Chlorwasserstoff sind sehr zerfliesslich.

Wird gelöstes Chlorwasserstoff-Sinkalin mit Platinchlorid versetzt, so bilden sich beim Verdampfen der Lösung orangefarbige prismatische Krystalle oder bei langsamem Verdunsten sechsseitige Tafeln von Chlorwasserstoff-Sinkalin-Platinchlorid $C_{10}H_{13}NO_2 . HCl . PtCl_2 + 2 aq.$; das Salz verliert bei 100° C. 2 Aeq. Wasser.

Das Chlorwasserstoff-Sinkalin-Goldchlorid, $C_{10}H_{13}NO_2 . HCl . AuCl_3$, fällt beim Mischen der nicht zu verdünnten Salzlösungen als gelbes Krystallpulver nieder; das Pulver löst sich in siedendem Wasser, und beim Erkalten krystallisirt das Salz in federförmig vereinigten Krystallnadeln. *Fe.*

Sinapinsäure. Zersetzungsproduct von Sinapin (s. d. Art. S. 993).

Sinapis s. Senf.

Sinapisin. Nach E. Simon[1]) wird aus schwarzem Senfsamen durch Ausziehen mit 94procentigem Alkohol, Behandeln des Extracts mit Aether, Auswaschen des ätherischen Extractes mit etwas Wasser, Lösen des Rückstandes in kaltem Alkohol eine nach dem Behandeln mit Thierkohle ganz weisse schuppige krystallinische Substanz erhalten, welche er Sinapisin nennt; sie enthält keinen Schwefel, soll aber mit dem Schwefel haltenden Emulsin von Senfsamen gemischt, ätherisches Senföl geben; nach späteren Untersuchungen soll dieser Körper ein, den nicht verseifbaren Fetten verwandter Körper sein, der zur Bildung von ätherischem Senföl nichts beitrage. *Fe.*

Sinapolin. Ein Zersetzungsproduct des Allylrhodanürs durch Einwirkung stärkerer Basen bei Gegenwart von Wasser; es ist Biallylharnstoff (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 583).

Sinesinsäure nennt Lewy[2]) eine durch Erhitzen von chine-

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. XLIII, S. 652; Bd. XLIV, S. 593; Bd. L, S. 379.
[2]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XIII, p. 446.

sischem Wachs mit Kali-Kalk erhaltene Fettsäure, nach ihm $C_{48} H_{48} O_4$ (s. unter **Wachs, chinesisches**).

Sinistrin nennt Marquardt[1]) das durch Kochen mit Wasser aus Dahlienknollen dargestellte Inulin, weil es die Polarisationsebene nach links dreht; es bildet unter dem Mikroskop undurchsichtige weisse Kügelchen, zerfällt schnell in kaltem Wasser und löst sich bei 75° C. darin zu einer farblosen Flüssigkeit. Das durch Waschen mit kaltem Wasser aus den Knollen dargestellte Inulin nennt Marquart Synantherin, es bildet unter dem Mikroskop durchsichtige Kügelchen; beim Kochen in Wasser löst es sich mit Zurücklassung feiner Häutchen. Im Uebrigen verhält sich das Sinistrin wie das Synantherin. *Fe.*

Sinkalin. Zersetzungsproduct von Sinapin (s. d. Art. S. 994).

Sinnamin s. Sinamin.

Sinopit, sinopische Erde, *Rubrica*, wird ein derb vorkommendes, im Bruche feinerdiges Mineral aus Cappadocien genannt, welches ziegelroth, weiss gefleckt, matt, undurchsichtig, zerreiblich ist, stark an der Zunge hängt und im Wasser sich in gröbliche Brocken zertheilt, ohne wie der Thon plastisch zu werden oder wie die Walkererde sandartig zu zerfallen. Dieses Mineral, im Alterthume als Malerfarbe geschätzt, wurde schon früh in Cappadocien gewonnen und über Sinope in den Handel gebracht. Nach Klaproth's Untersuchung[2]) enthält sie 32,0 Kieselsäure, 26,5 Thonerde, 21,0 Eisenoxyd, 17,0 Wasser, 1,5 Chlornatrium, brennt sich vor dem Löthrohre hart und schwarz. Der bedeutende Eisenoxydgehalt könnte eine Folge von Beimengung und das Mineral zum Thon zu rechnen sein, nur dass durch die Beimengung die Eigenschaft plastisch zu werden verloren geht. *K.*

Sinter. Wenn an Gesteinswänden herabträufelnde Wässer Mineralsubstanzen, wie z. B. den Kalkspath, absetzen, welche dann verschieden gestaltete Ueberzüge bilden, so nennt man solche zuweilen Sinter, wie z. B. Kalksinter. Auch überträgt man den Namen auf weitere Absätze aus Wasser von Quellen, und unterscheidet die verschiedenen Vorkommnisse durch beigefügte Namen, die auf die Species hinweisen: Kalksinter (von Kalkspath und Arragonit), Kieselsinter (von Quarz), Eisensinter (von Pitticit), Arseniksinter (von Skorodit) u. s. w. *K.*

Sinterkohlen nennt man diejenigen Steinkohlen, bei denen beim Erhitzen die einzelnen Theile zusammenbacken und gefrittet erscheinen, sich aber nicht aufblähen, sondern im Gegentheil „zusammensintern", daher der Name (s. unter **Steinkohle**).

Sipirin, Sipeerin oder Sepeerin. Organische Base in der Rinde von *Nectandra Rodiei* enthalten, einem in Demerara einheimischen Baum, der von den englischen Colonisten Sipeeri, von den holländischen Bebeeru genannt wird. Maclagan[3]) fand, dass das von Rodie daraus dargestellte Bebirin ein Gemenge von zwei Basen sei, einer Base, für die er den Namen Bebirin beibehielt, und eine zweite, die

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. X, S. 91. — [2]) Beitr. Bd. IV, S. 349.
[3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLVIII, S. 106.

er Sipirin nannte. Man erhält von der Rinde durch Ausziehen, Fällen mit Ammoniak, Behandeln mit Kalk oder Bleioxyd und Alkohol und Abdampfen immer ein Gemenge beider Basen (s. 2te Aufl. Bd. II, Abthl. 1, S. 761); beim Behandeln des Basengemenges mit Aether bleibt das Sipirin zurück, durch Auflösen in Alkohol wird es gereinigt. Es bildet dann nach dem Verdunsten eine dunkelrothbraune durchsichtige harzartige Masse, welche sich in Schuppen ablöst. Das Sipirin löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol, auch in Wasser haltendem; es ist unlöslich in Aether. Mit den Säuren bildet es Salze, die beim Verdunsten ihrer Lösungen als grünlich braune Massen zurückbleiben, welche vom Glase in so glänzenden Schuppen abspringen, dass sie leicht für Krystallflitter gehalten werden können.

Wenn das Sipirin eine eigenthümliche Base ist, so scheint es wenigstens noch nicht im reinen Zustande bekannt zu sein. *Fe.*

Sipopira s. Sebipira.

Sismondin, bei St. Marcel in Piemont vorkommend, bildet grünlichschwarze grosse sich mannigfach durchkreuzende Blätter und blättrig krystallinische Massen im Chloritschiefer, die, in einer Richtung vollkommen spaltbar, dem klinorhombischen Systeme anzugehören scheinen; sie sind an den Kanten durchscheinend und glänzend; Härte = 5,5, specifisches Gewicht = 3,5 bis 3,6. Strichpulver graulich grün. Im Kolben erhitzt giebt es Wasser, vor dem Löthrohre erhitzt ist es sehr schwer schmelzbar zu schwärzlichem Glase; nach heftigem Glühen wird es schwach magnetisch. In Salzsäure unlöslich, wird es von Schwefelsäure bei längerem Kochen doch etwas schwierig zersetzt. Dieses Mineral wurde nach der Untersuchung von Delesse[1]) für eine eigene Species gehalten, doch zeigte eine Analyse F. v. Kobell's [2]), dass es mit dem Chloritoid übereinstimmt, der Formel $3\,(FeO\,.\,\text{Ħ}O) + 3\,Al_2O_3\,.\,2\,SiO_3$ entsprechend, wobei auch etwas Magnesia neben dem Eisenoxydul vorkommt. *K.*

Sisserskit wurde von W. Haidinger[3]) als eigene Species das Vorkommen des Iridosmium genannt, welches zum Unterschiede vom Newjanskit mehr Osmium enthält als dieses. Ob diese Trennung in der That durchzuführen sei, lässt sich zur Zeit nicht entscheiden, weil die beiderlei Vorkommnisse, durch mehr oder weniger Osmium neben Iridium verschieden, in der Krystallisation übereinzustimmen scheinen, was am meisten dafür spricht, dass Iridium und Osmium als isomorphe Matalle neben einander vorkommen und daher bei gleicher Form in verschiedenen Mengen vorhanden sein können. Der Sisserskit, nach dem Fundorte Sissersk am Ural benannt, soll der Formel $IrOs_3$ oder $IrOs_4$, der Newjanskit, nach dem Fundorte Newjansk am Ural benannt, soll der Formel $IrOs$ entsprechen, wie die Analysen von Berzelius[4]) diese Formeln berechnen lassen. *K.*

Sisymbrium. Eine nähere Untersuchung dieser zum Theil durch ihren scharfen Geschmack ausgezeichneten Pflanze fehlt; das

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. IX, p. 388. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVIII, S. 39. — [3]) Handbuch der bestimmenden Min. S. 588. — [4]) K. Vet. Acad. Handl. 1833, S. 317.

S. officinale giebt, nach Pless, Allylrhodanür ohne Beimengung von Allyloxyd.

Sitinsäure nannte Berzelius die Oenanthsäure von Liebig (s. Oenanthylige Säure Bd. V, S. 660).

Sixaldid nennt L. Gmelin den Aldehyd der Propionsäure $C_6 H_6 O_2$.

Sixe nennt L. Gmelin den Stammkern der Propylreihe $C_6 H_6$.

Skapolith s. Scapolith d. Bd. S. 281.

Skaptin, s. Scaptin (d. Bd. S. 281).

Skeroklas s. unter Binnit 2te Aufl. Bd. II. Abth. 1, S. 1099.

Skleretinit nannte F. W. Mallet[1]) ein fossiles Harz aus den Steinkohlengruben der Gegend von Wigan in Northumberland in England, nach seiner Analyse $C_{10}H_7O$ oder wahrscheinlicher $C_{40}H_{28}O_4$, welches stalaktitisch und in rundlichen Körnern vorkommt, muschligen Bruch hat und spröde und leicht zerbrechlich ist. Schwarz, bei durchfallendem Lichte röthlich braun, Strich zimmtbraun, stark glänzend mit glasartigem Wachsglanz, in dünnen Splittern durchscheinend; Härte = 3,0; specif. Gewicht = 1,136. Beim Pulverisiren harzigen Geruch entwickelnd.

Auf Platinblech erhitzt schwillt es auf, brennt wie Pech mit unangenehmen empyreumatischem Geruch und russender Flamme, eine schwieriger verbrennbare Kohle und zuletzt wenig graue Asche hinterlassend. Im Kolben erhitzt, giebt es Wasser, schwillt auf, schmilzt, giebt viel gelblichbraunes Oel, unangenehmen empyreumatischen Geruch entwickelnd und hinterlässt kohligen Rückstand. Es ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, kaustischem oder kohlensaurem Kali oder in verdünnten Säuren; von concentrirter Salpetersäure wird es langsam angegriffen. *K.*

Skogbölit nannte A. E. Nordenskiöld[2]) den Tantalit von Skogböle in Kimito, welcher sich durch sein höheres specifisches Gewicht, durch brauneres Pulver und geringen Mangan- und Zinngehalt auszeichnet, analog dem Tammela-Tantalit. (Das Weitere s. bei Tantalit). *K.*

Skolezit Kalkmesotyp, Mesotyp zum Theil, Zeolith, Faserzeolith, Mesolith zum Theil, harmophaner Kuphonspath, Needleston. Nach vielen Analysen ist die Formel $CaO . Al_2O_3 + 3HO . 2SiO_3$ oder $CaO . SiO_3 + Al_2O_3 . SiO_3 + 3HO$ geführt, wobei häufig etwas Natron einen Theil des Kalks vertritt, in den Krystallgestalten dem Natrolith, obgleich klinorhombisch krystallisirend, sehr ähnlich, indem die nadelförmigen Krystalle ein Prisma von 91⁰ 35′ mit vierflächiger Zuspitzung durch eine klinorhombische Pyramide, bestehend aus der Hemipyramide P = 144⁰ 40′ und der Hemipyramide P′ = 144⁰ 20, zeigen, welche Combination der orthorhombischen Gestalt des Natrolith ∞ P = 91⁰ mit vierflächiger Zuspitzung durch P mit den

[1]) Handb. d. bestimmenden Min. S. 588. — [2]) Pogg. Annal. Bd. CI, S. 625.

Endkanten = 143° 20′ und 142° 40′ auf den ersten Blick gleicht. Die Krystalle sind nadelförmig bis haarförmig, aufgewachsen, verwachsen, oft zu Aggregaten mit krystallinisch stengliger bis faseriger Absonderung, zum Theil kuglige Gestalten mit radialer Bildung darstellend. Deutlich spaltbar parallel ∞ P, Bruch uneben bis muschlig. Farblos, weiss, ins Graue, Gelbe und Röthliche, glasartig, bei faseriger Bildung seidenartig glänzend, durchsichtig bis an den Kanten durchscheinend, Strich weiss; Härte = 5,0 bis 5,5; specif. Gewicht = 2,2 bis 2,4. Der Skolezit giebt im Glasrohr viel Wasser, ist vor dem Löthrohr erhitzt, sich wurmförmig krümmend und windend, leicht schmelzbar zu blasigem oder schaumigem Glase. In Salzsäure wird er vollkommen zersetzt, Kieselgallerte abscheidend; in Oxalsäure auflöslich, oxalsaure Kalkerde absetzend. *K.*

Skolopsit nannte F. v. Kobell[1]) ein Mineral vom Kaiserstuhl im Breisgau, welches derbe Stücke mit körniger Zusammensetzung bildet und splittrigen Bruch hat. Das dem Hauyn verwandte Mineral enthält, nach v. Kobell's Analyse, 44,1 Kieselsäure, 17,9 Thonerde, 2,5 Eisenoxyd und Eisenoxydul, 0,9 Manganoxydul, 15,5 Kalk, 2,2 Magnesia, 11,5 Natron, 1,3 Kali, 4,1 Schwefelsäure, 0,9 Chlornatrium, woraus er die Formel $NaO.SO_3 + 3(3RO.2SiO_3) + 3(Al_2O_3.SiO_3)$ entwickelte. Es ist rauchgrau, graulich und röthlich weiss, an den Kanten durchscheinend, wenig spröde und hat die Härte fast = 5,0, das specif. Gewicht = 2,53. Vor dem Löthrohr schmilzt es ungefähr wie Vesuvian mit Schäumen und Sprudeln zu einem glänzenden, kleinblasigen, grünlich weissen Glase. Mit Borax giebt es langsam eine farblose Perle, mit Phosphorsalz desgleichen und ein Kieselskelett, mit Soda Reaction auf Schwefel. In Salzsäure wird das Pulver leicht zersetzt, Kieselgallerte bildend. *K.*

Skorian, von Breithaupt, ist ein dem Hercinit sehr nahe stehender Spinell, welcher, nach John[2]), 63,0 Thonerde, 23,0 Eisenoxydul, 6,0 Manganoxydul, 6,0 Kieselsäure, Magnesia und unbekannte Stoffe enthält. Dieses bei Bischofsheim im Rhöngebirge und bei Hinter-Hermsdorf unweit Schandau in Sachsen vorgekommene Mineral steht auch in seinen anderen Eigenschaften dem Hercinit am nächsten. *K.*

Skorilith (von *σκωρια* Schlacke und *λιϑος* Stein) nannte R. Thomson[3]) wegen des schlackenartigen Aussehens ein Mineral von Juan del Rio Cara del Calvaxio in Mexiko; es enthält 58,0 Kieselsäure, 16,8 Thonerde, 13,3 Eisenoxydul, 8,6 Kalk, 2,0 Wasser; es findet sich in braunen schlackenartigen mit vielen Blasenräumen erfüllten Massen. Strich weiss. Härte = 2,0. Specif. Gewicht = 1,70. Es wird vor dem Löthrohr heller, schmilzt aber nicht. Mit den Glasflüssen giebt es die Eisenreaction.

Skorodit, peritomes Fluss-Haloïd, *Néoctèse*, *Cuivre arséniaté ferrifère*, *cupreous Arseniate of Iron*, Arseniksinter. Dieses Mineral, nach verschiedenen Analysen = $\text{H}O.Fe_2O_3 + 3\text{H}O.As_2O_5$, krystallisirt orthorhombisch und zeigt meist vorherrschend eine orthorhombische Pyramide P mit den Endkantenwinkeln

---

[1]) Münch. gel. Anz. 1849, Nr. LXXVII, S. 637. — [2]) Breith. Charakt. d. Min. S. 234. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. VIII, S. 506.

= 114° 34′ und 103° 5′, und mit den Seitenkantenwinkeln = 110° 58, woran die Quer- und Längsflächen, das Prisma ∞ P $\breve{2}$ = 120° 10′ und andere Gestalten auftreten. Die Krystalle sind einzeln oder in Gruppen aufgewachsen, zu körnigen Aggregaten verwachsen und unvollkommen spaltbar parallel dem Prisma ∞ P $\breve{2}$, auch finden sich traubige, nierenförmige, röhrenförmige und andere Gestalten, als Ueberzüge mit stengliger bis faseriger Absonderung (die zum Theil Arseniksinter genannt wurden); der Bruch ist muschlig, splitterig bis uneben. Der Skorodit ist vorherrschend dunkelgrün gefärbt, lauchgrün bis schwärzlich grün, ausserdem ölgrün, leberbraun, roth, blaulichgrün, indigoblau, grau bis graulichweiss; glasartig glänzend, auf den Krystallflächen in Demantglanz, auf den Bruchflächen in Wachsglanz geneigt; durchsichtig bis undurchsichtig; Strich grünlich weiss; Härte = 3,5 bis 4,0; wenig spröde; specif. Gewicht = 3,1 bis 3,2. Im Glaskolben erhitzt giebt der Skorodit Wasser und arsenige Säure, vor dem Löthrohr auf Kohle erhitzt schmilzt er unter Entwickelung von Arsenikgeruch zu grauer, metallischer, magnetischer Schlacke; in Salzsäure ist er leicht löslich, desgleichen in Kalilauge Eisenoxyd ausscheidend. *K.*

Skorza s. Epidot.

Skotin s. Bucklandit, 2te Aufl. Bd. II, Abth. 2, S. 551.

Skutterudit, Tesseralkies, Hartkobalterz, Arsenikkobaltkies. Dieses auf einem Erzlager im Glimmerschiefer zu Skutterud im Kirchspiele Modum in Norwegen vorkommende Mineral, nach den Analysen Scheerer's [1]) und Wöhler's [2]) Co_2As_3, krystallisirt tesseral, 0, ∞ O ∞ mit ∞ O und 2 O 2, kommt auch derb, krystallinisch körnig vor und ist deutlich parallel den Hexaëderflächen spaltbar, im Bruche muschlig. Zinnweiss, ins lichte Bleigraue geneigt, metallisch glänzend, undurchsichtig; Strich schwarz, spröde; Härte = 6,0; specif. Gewicht = 6,74 bis 6,84. *K.*

Slibowitz, Slibowitza, Slivowitz heisst in Böhmen und Ungarn der durch Gährung und Brennen von Zwetschen oder Pflaumen dargestellte Branntewein.

Sloanit wurde von Meneghini ein Mineral aus dem toskanischen Gabbro genannt, welches orthorhombisch krystallisirend strahlige Massen mit deutlicher Spaltbarkeit parallel den Flächen eines orthorhombischen Prisma von 105° bildet, weiss, undurchsichtig, perlmutterartig glänzend ist, die Härte = 4,5, das specif. Gewicht = 2,441 hat, und, nach Bechi [3]), 42,2 Kieselsäure, 35,0 Thonerde, 8,1 Kalk, 2,7 Magnesia, 0,3 Natron und Kali, 12,5 Wasser enthält. Im Kolben erhitzt, giebt es Wasser, vor dem Löthrohr schmilzt es mit Aufschäumen zu weissem Email, in Säuren ist es löslich, Kieselgallerte bildend. *K.*

Smalte, Schmalte. Blaue Farbe oder Blaufarbe, Kobaltfarbe, Azurblau, *bleu d'azur*, *powder bleu*. Die unter diesem Namen im Handel vorkommende schöne blaue Farbe wird auf den so-

[1]) Pogg. Annal. Bd. XLII, S. 546. — [2]) v. Leonh. u. Bronn's N. Jahrb. d. Min. 1838, S. 299. — [3]) Sill. Amer. Journ. T. XIV, p. 64.

genannten Blaufarbenwerken aus kobalthaltigen Erzen dargestellt. Der eigentlich färbende Bestandtheil der gemahlenen Glasmasse ist eine Verbindung von Kobaltoxydul mit Kali und Kieselerde ($CoO . 2 SiO_3 + KO . 2 SiO_3$). Ein Theil Kobaltoxydul genügt, um 250 Thln. Glas noch eine deutlich blaue Farbe zu ertheilen. Die Intensität der Farbe des gepulverten Glases hängt übrigens noch sehr wesentlich von der Feinheit des Pulvers ab, je feiner man das Glas zerreibt, desto blasser erscheint das Pulver, oder um gleiche Farbe bei verschiedener Feinheit des Pulvers zu erzielen, muss das feinste aus Glas hergestellt werden, welches man durch mehr Kobaltoxydul viel dunkler gefärbt hatte.

Das gröbste Pulver dieses Glases, welches man in den Handel bringt, ist das Streublau oder der Blausand; das feinere Pulver geht unter dem Namen Farbe, *Couleur*, oder Eschel, Fasseschel, Sumpfeschel. Der Fasseschel setzt sich aus der Flüssigkeit ab, die man über dem Eschel noch trübe abzieht, der Sumpfeschel aus der über dem Fasseschel abgezogenen noch trüben Flüssigkeit. Nur von den aller intensivst gefärbten Farben ist der Fass- und Sumpfeschel noch als Färbemittel verwerthbar, von allen anderen erscheinen diese feingeschlämmten Theile so blass, dass sie keine direccte Anwendung finden können, sondern bei neuem Schmelzen wieder zugesetzt werden. Die Eschel, Farben (*Couleur*), Blausande, werden im Handel bezeichnet mit E, C, B. O bedeutet ordinäre; M mittel; F fein; SF superfein. Daher heisst OE ordinärer Eschel, FC feine Farbe, FFFC sehr feine Farbe, reich an Kobalt; u. s. f. Die schönste und reichste Sorte wird Königsblau genannt.

Am einfachsten ist die Fabrikation der Farbe aus Safflor oder Zaffer, s. d. Bd. VII, S. 49, den man nur mit der geeigneten Menge Potasche zu versetzen und bei genügender Hitze im Tiegel zu einem Glas zu schmelzen braucht. Gewöhnlich verwendet man geringe Kobalterze zu der Blaufarbenfabrikation, sortirt dieselben durch Handscheidung, und zerkleinert sie zwischen Walzen oder Pochwerken zu möglichst gleichförmigem Korn. Sind dieselben wismuthhaltig, so wird dieses zuerst abgesaigert. Man röstet die meist sehr viel Arsen enthaltenden Schlieche gewöhnlich nur im Winter, um in den Condensationsstuben die arsenige Säure so vollständig als möglich zu verdichten. Das Rösten dauert je nach der Menge von Schwefel und Arsen, welche ausgetrieben werden müssen, längere oder kürzere Zeit, aber auch der Nickel- und Kupfergehalt der Erze bestimmt, wie weit man die Röstung treiben darf. Schon sehr geringe Mengen von Nickel, welche in das Glas übergehen, würden die Schönheit der Farbe sehr beeinträchtigen, und nur Erze, die kein Nickel, Kupfer, Wismuth enthielten, könnte man unbeschadet todt rösten; sie sind aber in der Regel für die Bereitung von Safflor vorbehalten. Röstet man dagegen die nickel- und kupferhaltigen Erze nur unvollständig, so oxydiren sich zwar diese Metalle zum grossen Theil ebenfalls, beim nachherigen Schmelzen mit Glas aber geben ihre Oxyde den Sauerstoff an noch nicht oxydirtes Eisen und Arsen, sowie auch an Kobalt, leicht ab. Wenn man Nickeloxyd mit Arsenkobalt zusammenschmilzt, so ensteht Arsennickel und Kobaltoxydul. Die auf solche Weise regulinisch ausgeschiedenen Antheile von Nickel, Kupfer, Silber, Wismuth schmelzen mit noch vorhandenen Schwefel- und Arsenmetallen beim Glasschmelzen als Regulus zusam-

men und sammeln sich am Boden der Tiegel als sogenannte Kobalt- oder Nickelspeise (darunter sammelt sich zuweilen noch metallisches Wismuth); so lange die Speise noch eine Spur Kobalt enthält, kann das Glas kein Nickel enthalten und man vermag daher auch Erze, welche zu stark geröstet worden sind, beim Glasschmelzen durch Zusatz von Erzen, welche Arsenkobalt enthalten, zu verwenden und ein nickelfreies Glas zu erhalten.

Die gerösteten Erze bilden ein graubraunes Pulver. Dieses wird mit Quarzpulver, welches man durch Erhitzen von Quarz und Abschrecken in Wasser, Mahlen mit Wasser und nochmaliges Glühen im trockenen Zustande erhalten hat, zugleich mit guter geglühter Potasche in hölzernen Trögen sorgfältig gemischt und in Tiegel eingesetzt, die in einem den Glasöfen ganz ähnlichen Ofen erhitzt werden. Man mischt dem Satze nicht nur je nach der Farbe, die man erzielen will, blasse Schlämmescher zu, sondern giebt auch noch einen Theil der arsenigen Säure, die sich beim Rösten der Erze in den vordersten Theilen des Condensationsapparates abgesetzt hat, hinzu. Dieselbe ist stark kobalthaltig, erleichtert bedeutend die Schmelzbarkeit des Gemenges und macht die Färbung durch Eisen viel weniger merkbar, indem sie die Ueberführung des intensiv gefärbten Oxydulsalzes in wenig gefärbtes kieselsaures Oxydsalz bewirkt, wobei sie selbst zum Theil reducirt und verflüchtigt wird. Man erhitzt so stark und so lange, bis nach öfterem Umrühren ein ganz gleichförmig geschmolzenes Glas in der Probe erkannt wird, die Speise sich am Boden gesammelt und auf der Oberfläche die Glasgalle sich geschieden hat; diese pflegt bei der Unreinheit der Potasche fast stets in beträchtlicher Menge sich zu bilden. Sie scheidet sich bei ruhigem Stehen der geschmolzenen Masse oben ab mit blassblauer Farbe, wesentlich aus schwefelsaurem Kali, Chlorkalium und etwas kieselsaurem Kali bestehend. Man schiebt dieselbe ab, schöpft die blaue Glasmasse mit eisernen Löffeln aus und giesst dieselbe in kaltes Wasser. Wenn der Ofen gut im Gange, so pflegt eine Schmelzung 8 bis 12 Stunden in Anspruch zu nehmen, wenn jeder der acht eingesetzten Häfen mit circa 3 Centnern beschickt ist, und man erhält in 24 Stunden etwa 20 Centner Glas und 25 bis 75 Pfund Speise.

Das Glas wird trocken zerstampft, gesiebt, und auf Granitsteinen nass gemahlen. Der Schlamm wird nach 6 Stunden in Waschfässer abgezapft, mit Wasser verdünnt und nach einem 8 bis 30 Minuten dauernden Absetzen abgezapft. Der Rückstand ist Streublau, welches mit frischem Glas nochmals vermahlen zu werden pflegt. Im zweiten Fass setzt sich binnen 1 bis 2 Stunden die Farbe ab. Man zapft dann die trübe Flüssigkeit auf die Eschelfässer; hier setzt sich der Eschel (Fasseschel) ab. Zuletzt lässt man die Flüssigkeit in Sümpfe laufen, wo sich sehr langsam der Sumpfeschel absetzt, der zu blass ausfällt, als dass er anders wie als Zuschlag zu neuem Schmelzen zu verwenden wäre. Die feingeschlämmten Farben enthalten nur wenig Arsen, da dieses durch das viele Wasser als arsensaures Kali gelöst wurde, die gröberen Sorten und das Streublau enthalten $^2/_{10}$ bis $^1/_{10}$ Proc. Arsen (Briffaud[1]).

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. XCVII, S. 73.

Statt Kali kann Soda nicht benutzt werden, weil dieselbe eine violette Färbung des Glases veranlasst.

Nach Ludwig's[1]) Analysen besitzt die Smalte sehr verschiedene Zusammensetzung, so fand er:

	I. Norweger Smalte, höhere Couleur	II. Deutsche Eschel, hoch	III. Deutsche Couleur, blass, grob
Kieselsäure	70,86	66,20	72,12
Kali und Natron	21,41	16,31	20,04
Kobaltoxydul	6,49	6,75	1,95
Thonerde	0,43	8,64	1,80
Eisenoxydul	0,24	1,36	1,40
Arsensäure	Spur	—	0,08
Wasser und Kohlensäure	0,57	0,92	0,46

Ludwig schreibt dem Gehalt an löslichem kieselsauren Kali (Wasserglas), der auch nach dem Schlämmen nicht ganz entfernt ist, es zu, dass die Smalte als besonders geeignet zum Bläuen der Wäsche betrachtet wird. Ebenso hängt von der hygroskopischen Eigenschaft dieses Salzes die Fähigkeit der Escheln ab, beim Schütteln sich wie Weizenmehl zu ballen, was als ein Beweis der Reinheit geschätzt wird.

Um die Farbe verschiedener Proben zu vergleichen, legt man auf die eine mit einer Messerklinge plattgedrückte Probe eine kleine Messerspitze voll der zweiten und drückt sie ebenfalls mit der Messerklinge flach ein. Der geringste Farbenunterschied wird deutlich; dabei ist darauf zu achten, dass beide Proben gleich feucht seien, weil die feuchtere viel dunkler erscheint. Die Gleichmässigkeit des Kornes, die Feinheit und die Freiheit von Gyps, Schwerspath u. dergl. lässt sich erkennen, wenn man gleiche Mengen von Proben in einem grossen Cylinderglas mit Wasser anrührt; die Verfälschung mit Ultramarin zeigt Säure sogleich an, da dieses mit verdünnter Salzsäure übergossen sofort seine Farbe verliert und Schwefelwasserstoff entwickelt (Ludwig[2]). Obwohl die Smalte den Vorzug der geringen Empfindlichkeit gegen die meisten chemischen Einwirkungen besitzt, so ist sie doch in neuerer Zeit fast für allen Gebrauch durch das Ultramarin verdrängt worden, obwohl dieses durch Säuren sofort entfärbt wird. Aber das Ultramarin ist viel feiner und viel feuriger von Farbe, besonders als die feinen Sorten Smalte. Mit dem Namen Kobaltultramarin wird mit Thonerde gemengtes phosphorsaures oder arsensaures Kobaltoxydul bezeichnet, welches auch den Namen Thénard's Blau (s. 2te Aufl. Bd. II, Abth. 2, S. 22) führt. Diese Farbe kann wegen ihres hohen Preises mit dem Ultramarin nicht concurriren, sie ist sehr schön, erscheint aber wie alle Kobaltfarben bei Kerzenlicht violett. *V.*

Smaltin s. Smaltit.

Smaltit, Smaltin, Speiskobalt, octaëdrischer Kobalt-Kies, *Cobalt arsenical*, *Cobalt blanc*, *Grey-cobalt*, *Tin-white Cobalt*. Er krystallisirt tesseral, die Krystalle sind gewöhnlich Combinationen des Oktaëders und Hexaëders, zum Theil auch mit ∞ 0 und 2 O 2, meist aufgewachsen, verwachsen; zum Theil ist er gestrickt,

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LI, S. 129. — [2]) Am angeführten Orte u. Dingl. polyt. Journ. Bd. CXIX, S, 441.

staudenförmig, traubig, nierenförmig, derb, eingesprengt, mit krystallinisch körniger Absonderung, bis dicht. Spuren von Spaltungsflächen nach O und ∞ O ∞; Bruch uneben. Zinnweiss bis stahlgrau, dunkelgrau oder bunt angelaufen; metallisch glänzend, undurchsichtig; Strich graulichschwarz; Härte = 5,5; spröde, specif. Gewicht = 6,3 bis 6,8. Mehrfache Analysen haben die Formel CoAs ergeben, wobei oft etwas Nickel und Eisen einen Theil des Kobalts vertritt. Im Glaskolben erhitzt, giebt der Smaltit ein Sublimat arseniger Säure; vor dem Löthrohr auf Kohle schmilzt er leicht zu einer weissen oder grauen magnetischen Kugel, Arsenikgeruch entwickelnd; in erwärmter Salpetersäure ist er auflöslich, die Lösung hat eine rothe Farbe. Eisen enthaltende Vorkommnisse des Smaltit sind Eisenkobalterz und Eisenkobaltkies genannt worden. *K.*

Smaragd s. Beryll.

Smaragderde, weniger gebräuchliches Synonym für Beryllerde.

Smaragdit; Strahlstein, körniger, ist smaragd- oder grasgrüner oder ähnlich hellgrün gefärbter Strahlstein oder Amphibol, der zum Theil mit gleichgefärbtem Augit verwachsen ist. Er bildet im Gemenge mit Granat die Eklogit genannte Gebirgsart und findet sich auch in dem Gabbro genannten Gestein im Gemenge mit Saussurit oder Labradorit. *K.*

Smaragdochalcit syn. Atakamit.

Smaragdopal s. Opal.

Smektit, Walkthon, Walkererde, *Fullers Earth*, eine lagerartig vorkommende derbe, im Bruche unebene splittrige erdige, im Grossen flachmuschlige Substanz, welche sich den Thonen anreiht, im Wasser nicht plastisch wird, sondern zu lockerem Haufwerk zerfällt, grau, grün, gelb, weiss, roth oder braun gefärbt ist, matt bis schimmernd ist, im Striche wachsartig glänzt, undurchsichtig ist, sich meist fettig anfühlt und wenig oder gar nicht an der Zunge hängt, die Härte = 1,0 bis 2,0, das specif. Gewicht = 1,7 bis 2,4 hat, und milde ist, stellt jedenfalls keine einfache Mineralspecies dar, da die Verhältnisse der wesentlichen Bestandtheile Kieselsäure, Thonerde und Wasser nicht übereinstimmend gefunden wurden, wie die Analysen Klaproth's [1]) des von Riegate in England und des von Nimptsch in Schlesien, Thomson's [2]) des von Maxton, L. A. Jordan's [3]) des von Cilli in Untersteiermark gezeigt haben; zumal man auch Substanzen dazu rechnet, die ähnliches Aussehen haben und zu demselben Zweck, zum Walken der Tücher benutzt werden. *K.*

Smelit nannte E. F. Glocker [4]) ein dem Smektit verwandtes Mineral aus Ungarn, welches bei Telkebanya ein Lager über Trachytporphyr bildet und von Oswald analysirt wurde, wonach es 50 Proc. Kieselsäure, 32 Thonerde, 13 Wasser, 2 Eisenoxyd und 2 Natron ent-

---

[1]) Beitr. Bd. IV, S. 338 u. 344. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XIII, S. 232. — [3]) Pogg. Annal. Bd. LXXVII, S. 591. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXV, S. 39.

hält. Es hat wie ähnliche thonige Massen flachmuschligen unebenen bis ebenen Bruch, ist zähe, sehr milde, lässt sich mit dem Messer späneln, wie Seife. Härte = 1,5, specif. Gewicht = 2,168. Graulichweiss, ins Blauliche, matt, im Striche etwas wachsartig glänzend, undurchsichtig; fein, aber wenig fettig anzufühlen, wenig an der Zunge hängend. Im Wasser wird es schmierig und zerfällt. Vor dem Löthrohr brennt es sich hart und ist unschmelzbar, von Salzsäure wird es wenig angegriffen. *K.*

Smilachin nennt Reinsch[1]) einen krystallinischen Stoff, den er aus der Wurzel von *Smilax China* L. darstellte, dessen Eigenschaften nicht weiter angegeben sind, so dass man nicht weiss, ob es eigenthümlich oder mit Smilacin identisch ist.

Smilacin syn. mit Pariglin (s. Bd. VI. S. 94).

Smirgel s. Corund.

Smithsonit, syn. Zinkspath.

---

[1]) Repertor. f. Pharm. Bd. LXXXII, S. 145.

Alphabetisches Register.

S.

Verzeichniss der Herren Verfasser

der

Artikel des siebenten Bandes des Handwörterbuchs der Chemie.

Professor Dr. Bolley in Zürich	bezeichnet:	*By.*
Professor Dr. Bromeis in Marburg	»	*Br.*
Professor Dr. von Fehling in Stuttgart	»	*Fe.*
Professor Dr. von Gorup-Besanez in Erlangen	»	*G.-B.*
Dr. Grimm in Offenbach	»	*Gr.*
Professor Dr. Holtzmann in Stuttgart	»	*Hz.*
Professor Dr. Kenngott in Zürich	»	*K.*
Professor Dr. Kopp in Giessen	»	*Kp.*
Dr. H. Schiff in Bern	»	*Sf.*
Professor Dr. Varrentrapp in Braunschweig	»	*V.*
Apotheker Weppen in Markoldendorf	»	*Wp.*

Berichtigungen zum siebenten Bande.

Seite	120	Zeile	27	von oben	lies	S. 116 statt S. 115.
„	312	„	2	„	„	Evonymus statt Evoxymus.
„	469	„	1	„	„	$C_{18}N_{13}$ statt $C_{18}H_{13}$.
„	624	„	14	von unten	„	unterschwefligsaures Natron statt unterschwefelsaures Natron.
„	849	„	3	„	„	C_2H_4, statt C_2H_2.

